

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
EN PHYSIQUE (PHYSIQUE DU SOLIDE)

PAR

Bernard TRIBOLLET

ETUDE PAR RESONANCE ELECTRONIQUE DES COLLOÏDES METALLIQUES OBTENUS PAR BOMBARDEMENT IONIQUE DU FLUORURE DE LITHIUM

Soutenue le 19 Juillet 1971, devant la Commission d'Examen.

MM. M. DUFAY	Président
R. UZAN	} Examineurs
J. DELMAU	
C. DUPUY	
M ^{me} C. TAUPIN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1971

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
EN PHYSIQUE (PHYSIQUE DU SOLIDE)

PAR

Bernard TRIBOLLET

ETUDE PAR RESONANCE ELECTRONIQUE DES COLLOÏDES METALLIQUES OBTENUS PAR BOMBARDEMENT IONIQUE DU FLUORURE DE LITHIUM

Soutenue le 19 Juillet 1971, devant la Commission d'Examen.

MM. M. DUFAY	Président
R. UZAN	} Examineurs
J. DELMAU	
C. DUPUY	
M ^{me} C. TAUPIN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1971

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE LEIDEN

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
par M. J. VAN DER WOUDE

LEIDEN, 1912

ÉTUDE PAR MÉTHODE ÉLECTROLYTIQUE
DES COLLOÏDES MÉTALLIQUES
OBTENUS PAR MÉCANISME IONIQUE
DU FLUORURE DE LITHIUM



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

Institut Régional d'Education Physique
et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

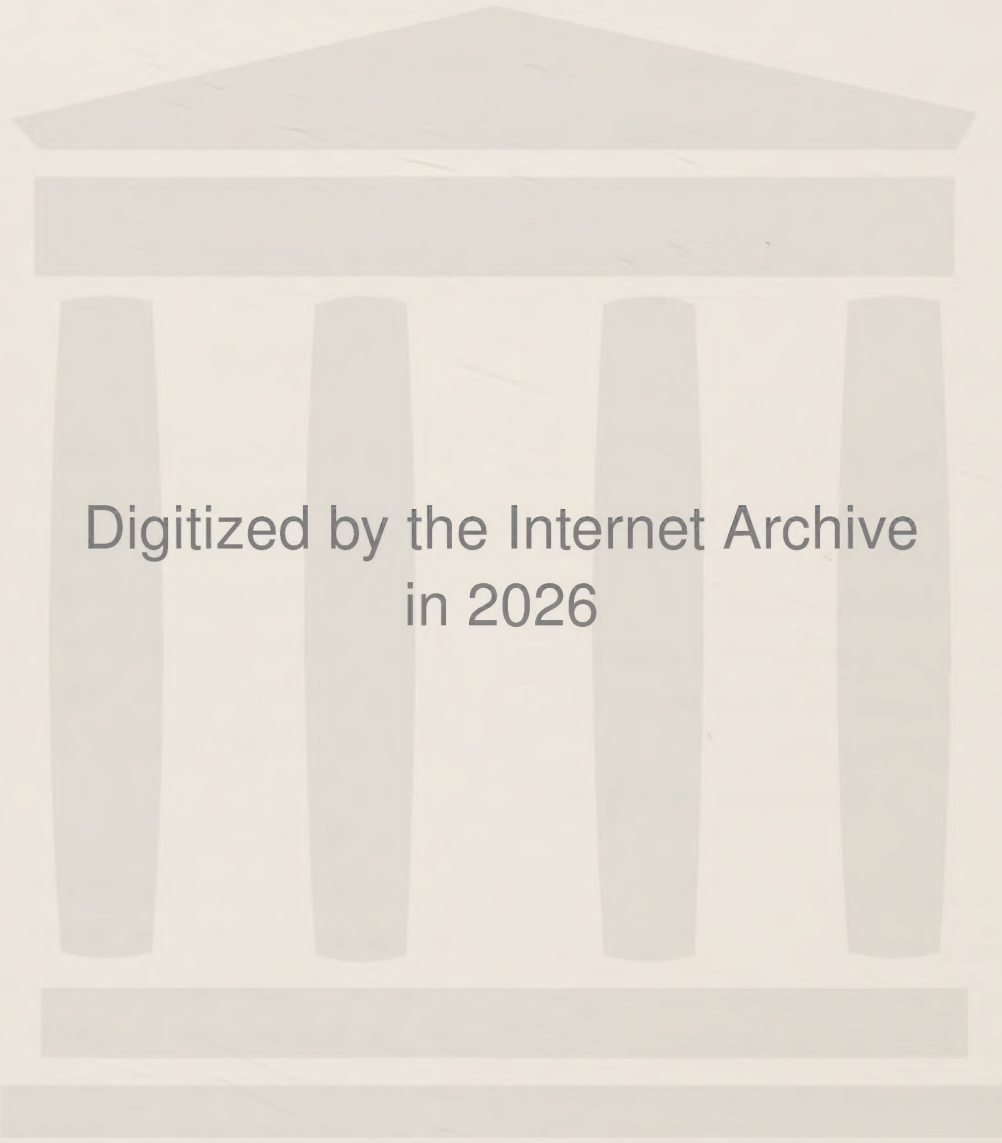
Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552625_0001

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. DUFAY, Directeur de l'U.E.R. de Physique de l'Université Claude Bernard, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier aussi Monsieur le Professeur R. UZAN, Directeur du Laboratoire d'Emission Electronique de l'Université Claude Bernard, pour m'avoir permis de préparer ce travail dans son laboratoire.

Monsieur le Professeur J. DELMAU a bien voulu accepter la responsabilité de cette thèse, ses conseils judicieux et sa constante disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail qu'il a attentivement guidé et orienté. Qu'il trouve ici le témoignage de ma très sincère gratitude.

Monsieur C. DUPUY, Maître de Conférences, m'a fait bénéficier de son expérience et son dynamisme au cours des nombreuses discussions que nous avons eues ; je lui en suis très reconnaissant.

Madame C. TAUPIN, Chargée de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (Orsay), a bien voulu participer à mon jury, après m'avoir accueilli quelques jours dans son équipe de recherche ; sa présence honore ce travail au-delà de mes espérances. Quelle soit sûre de mes remerciements les plus sincères.

J'associe à ce témoignage tous les chercheurs du laboratoire dont la collaboration permanente m'a permis de mener à bien l'ensemble de ce travail, tout particulièrement Pierre MIALHE de l'équipe de recherche du laboratoire de Monsieur le Professeur A. ERBEIA, qui m'a initié à la technique de R.P.E, Alain PEREZ et Paul THEVENARD pour la résolution des problèmes tant expérimentaux que théoriques de physique du solide.

Madame CHANUT a dactylographié ce texte avec une efficacité et une gentillesse sans égales, je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Madame GAYARD et Madame DAMAN qui ont exécuté le tirage de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

ETUDE R.P.E. D'HALOGENURES ALCALINS SOUMIS A UN BOMBARDEMENT IONIQUE

La présence de défauts modifie fondamentalement les propriétés physiques des cristaux en particulier la conductivité et la résistance mécanique ; ceci explique l'intérêt porté à l'étude des défauts, défauts qui pour mieux être contrôlés seront créés artificiellement.

De nombreuses techniques de création de centres colorés ont été utilisées : coloration additive, irradiation aux rayons gammas, aux rayons "X", aux électrons ou aux neutrons. Cependant peu à peu ces méthodes ont laissé la place à des irradiations plus efficaces consistant en des bombardements par des particules. En effet, tandis que les ondes électromagnétiques produisent surtout des déplacements d'électrons par effet photoélectrique, effet Compton ou création de paires, les bombardements par des particules plus lourdes telles que les alphas produisent surtout des déplacements atomiques. Les bombardements ioniques sont assez récents et ont donné lieu seulement à quelques expériences avec des deutons ^[1] et des ions argon ^[2].

Pour bombarder les halogénures alcalins, notre équipe a choisi comme projectiles des ions alcalins car on peut s'attendre à une grande section efficace de choc lorsque les ions de la cible sont de même nature que les ions projectiles. Afin d'étudier les centres colorés ainsi créés la spectrométrie d'absorption optique a tout d'abord été utilisée ; cette technique ayant permis de détecter la présence des colloïdes, il devenait intéressant de chercher la confirmation de ce résultat au moyen de la Résonance Paramagnétique Electronique ; c'est là l'objet du travail que nous présentons.

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Nous nous limiterons à l'étude du fluorure de lithium irradié au lithium. Le fluorure de lithium à l'état monocristallin est un produit "Quartz et Silice" qui se présente sous la forme d'un cube de 3cm de côté. Vierge de toute irradiation, il est difficilement clivable aussi, pour obtenir des échantillons utilisables, a-t-il fallu l'irradier aux rayons gammas par une bombe au cobalt 60. On peut alors cliver le cristal en lamelles de 10 mm x 20 mm x 1 mm, puis chacune de ces plaquettes est recuite à 550° pendant 1 heure ce qui fait disparaître tous les centres colorés (F, M, R) formés. (Spectre Fig. 1).

Avant d'entreprendre toute étude systématique de Résonance Electronique nous avons vérifié que l'échantillon vierge d'irradiation ne donnait aucun signal, puis après l'irradiation aux gammas nous avons reconnu la présence du centre F ; il donne un signal caractéristique du fait de sa structure hyperfine pour l'orientation [111]. (Spectre Fig. 2). Nous avons toutefois vérifié que le recuit faisait bien disparaître toute trace de signal sur l'échantillon, qui sera dès lors notre produit de départ.

II. IRRADIATION DES ECHANTILLONS.

L'irradiation au lithium a été obtenue à l'aide d'un accélérateur Van de Graff. L'énergie fournie au lithium est de 2 Mev ; le lithium nécessaire à l'irradiation est obtenue par dégazage d'un filament. En changeant la tension de chauffage on peut faire varier l'intensité du faisceau de 30 nA à 5 μ A ; le faisceau ainsi produit a une section de 1 cm² au niveau de l'échantillon.

Il est difficile d'obtenir un faisceau homogène sur toute la surface irradiée, cette instabilité a sans doute pour cause l'impossibilité d'obtenir un dégazage régulier du filament source, aussi est-il envisagé par la suite de diaphragmer le faisceau pour ensuite balayer avec une petite tache homogène, toute la surface de l'échantillon.

De cette instabilité résulte aussi une certaine imprécision sur la mesure de l'intensité du faisceau. Au demeurant il faut noter que

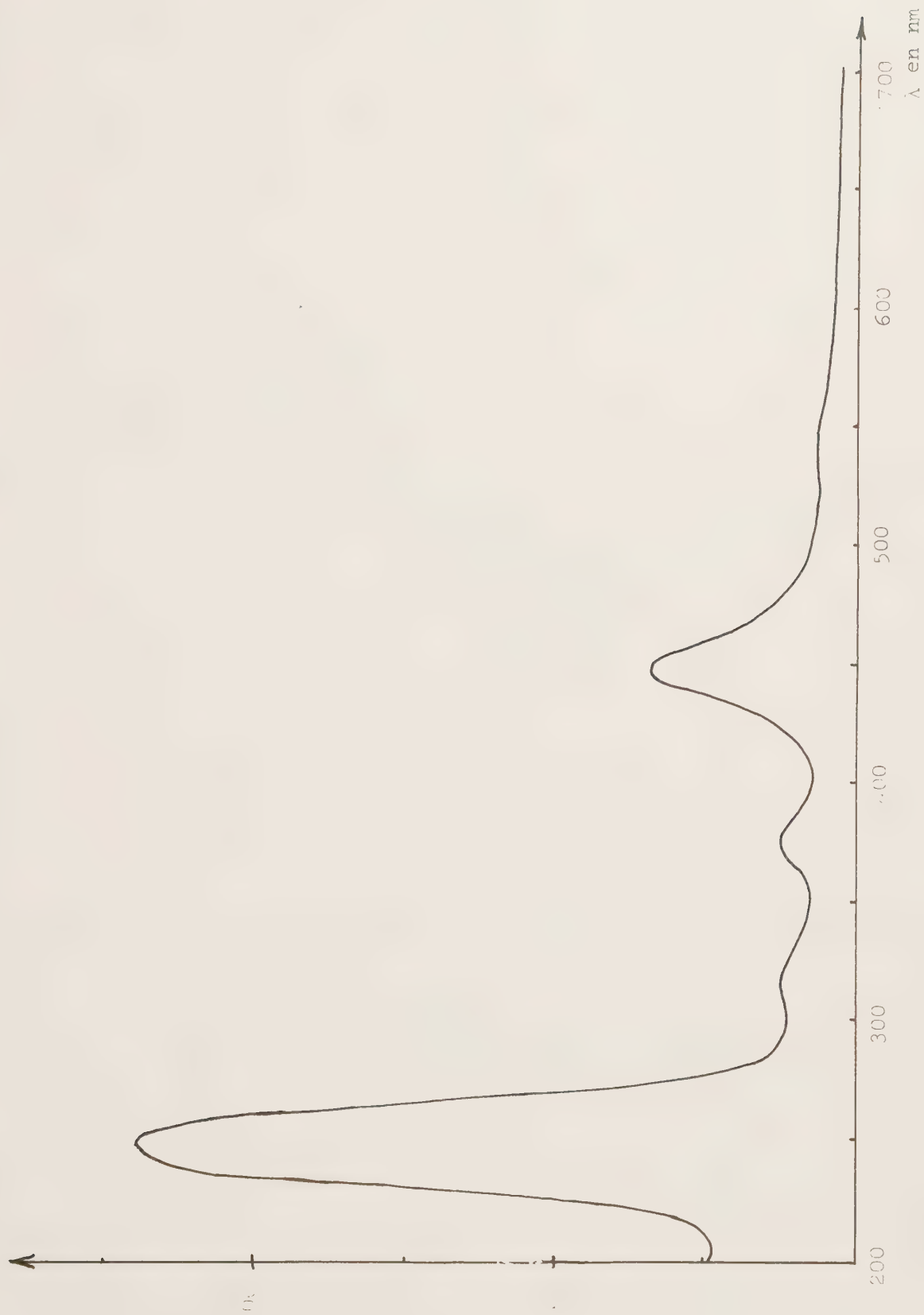


FIGURE 1 : Spectre d'absorption optique du Fluorure de Lithium irradié aux gammas.

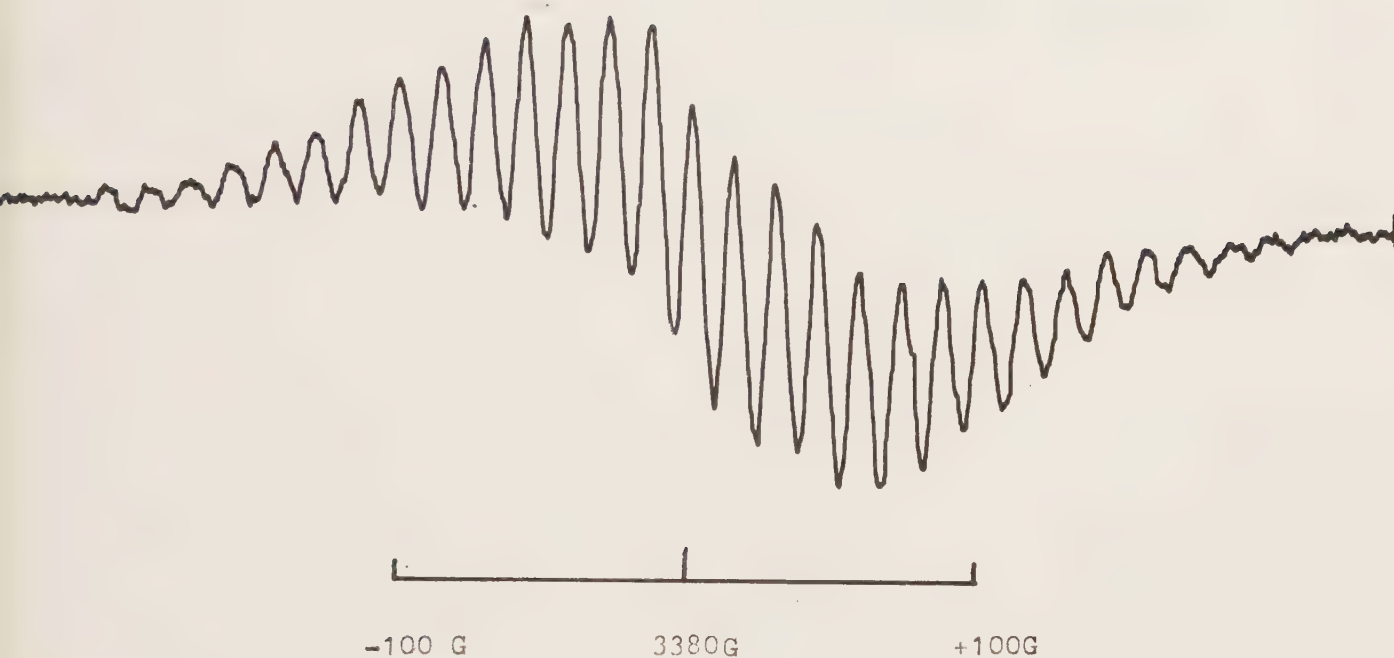


FIGURE 2. Spectre de R.P.E. du centre F dans le Fluorure de Lithium irradié aux gammas.

Conditions expérimentales:

- Champ magnétique $H_0 // [111]$, 500 G à pleine échelle.

- $H_1 = 50 \text{ mG}$; $H_m = 6 \text{ G}$; Gain 8000

la mesure de l'intensité ne se fait pas simultanément à l'irradiation (on procède à cette mesure lors du passage d'un échantillon à l'autre grâce à un volet isolé qui se rabat devant l'échantillon).

La plupart des irradiations ont été effectuées à température "ambiante", les échantillons se refroidissant par simple contact avec le support massif d'aluminium, lui-même ayant contact avec l'air libre ; cependant certains échantillons ont été irradiés à froid, c'est-à-dire avec un refroidissement du support par l'azote liquide ; toutefois dans les deux cas l'observation par R.P.E. a été faite à l'ambiante.

III. COLORATION DU FLUORURE DE LITHIUM IRRADIÉ.

Nous avons fait varier l'intensité du faisceau entre 30 nA et 40 μ A durant des temps s'échelonnant entre quelques secondes et 45 mn d'où une gamme d'irradiations comprises entre 10^{11} et 10^{16} ions par cm^2 .

Macroscopiquement les échantillons présentent une coloration qui peut aller du jaune clair au brun-noir suivant la dose d'irradiation ; cette coloration a lieu sur une tache circulaire de l'impact du faisceau mais ne se trouve pas dans toute l'épaisseur de l'échantillon : la zone colorée n'a guère plus de quelques microns d'épaisseur et en outre elle se trouve située à quelques microns au-dessous de la surface.

Les défauts ainsi créés sont donc bien protégés des phénomènes extérieurs.

Pour des doses croissantes d'irradiation on observe par absorption optique une augmentation pratiquement linéaire de la concentration des centres F entre 10^{11} et 10^{14} puis il se produit une saturation autour de $5 \cdot 10^{14}$ on observe alors aussi les bandes d'absorption des centres M et R ainsi que la bande caractéristique de la présence des colloïdes (Spectre Fig. 3).

En R.P.E. le centre F n'est visible qu'à partir de doses voisines de 10^{14} ions/ cm^2 (Spectre Fig. 4) tandis que la raie du colloïde n'apparaît hors du bruit de fond que lorsque les doses dépassent 10^{15} ions/ cm^2 (Spectre Fig. 5).

Pour augmenter le nombre de colloïdes et éventuellement faire grossir les colloïdes déjà existants, on peut songer augmenter encore la dose d'irradiation ; cependant on ne peut guère aller plus loin que quelques 10^{16} ions/cm² et cela pour des raisons d'ordre mécanique car au-delà de 5 μ A l'échantillon se brise par claquage des charges statiques. Bien sûr on pourrait augmenter le temps d'irradiation mais si l'on songe que pour avoir 10^{16} ions/cm² il faut 5 minutes avec une intensité de 5 μ A, pour multiplier d'un facteur 100 il faudrait pratiquement 10 heures d'irradiation, ce qui n'a pas pu être réalisé étant donnés les temps d'accès à l'accélérateur dont nous disposons.

A noter que jusqu'aux doses de 10^{16} ions / cm² les échantillons restent encore suffisamment transparents pour être observés en absorption optique ; ceci distingue ce type d'irradiation de celui aux neutrons où les colloïdes apparaissent seulement pour les doses de 10^{19} neutrons/cm² pour lesquels les échantillons sont parfaitement opaques.

Il nous a donc semblé très utile de mener parallèlement l'étude des tailles des colloïdes par absorption optique et par R.P.E. ; une corrélation est ainsi possible entre la position de la bande d'absorption optique et la largeur de la raie du signal R.P.E.

Nous exposerons successivement :

- une approche théorique de la résonance paramagnétique électronique orientée particulièrement vers les phénomènes de relaxation mais nous insisterons au passage sur les méthodes de mesure,
- les expériences de fusion et les mesures de g et de χ qui justifieront la présence des colloïdes métalliques de lithium,
- les mesures de largeur de raie qui détermineront les tailles des colloïdes formés,
- les expériences de recuits qui permettront la corrélation des résultats de R.P.E. avec ceux obtenus par absorption optique.

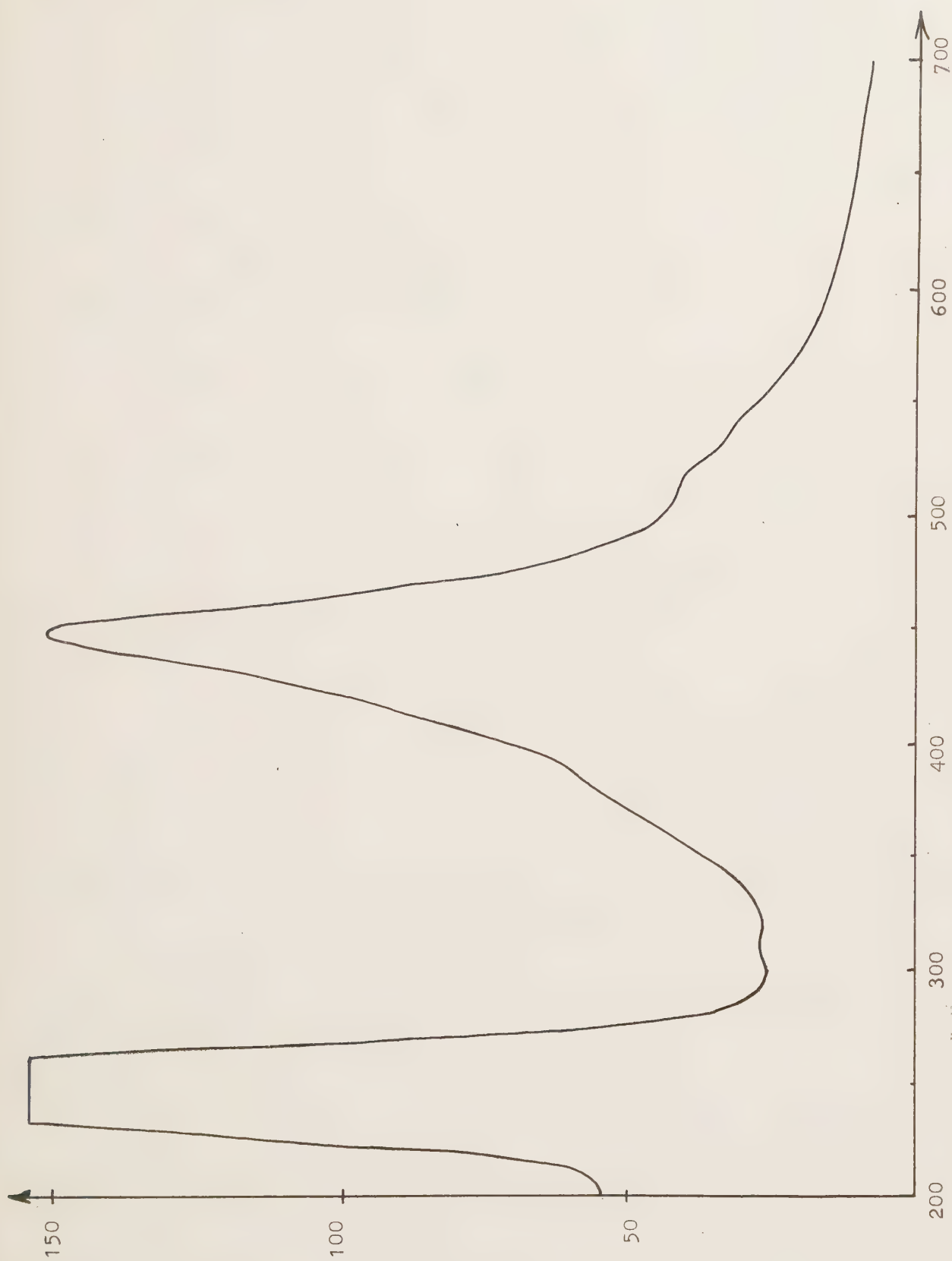


FIGURE 3 : Spectre d'absorption optique du Fluorure de Lithium irradié au Lithium
(dose 5×10^{15} Li/cm²)



FIGURE 4 : Spectre de R.P.E. du centre F dans le Fluorure de Lithium irradié au Lithium (dose 5×10^{15} Li/cm²).

Conditions expérimentales :

- Champ magnétique $H_0 // [111]$, 500 G pleine échelle.

· $H_1 = 50$ mG ; $H_m = 6$ G ; Gain = 8000

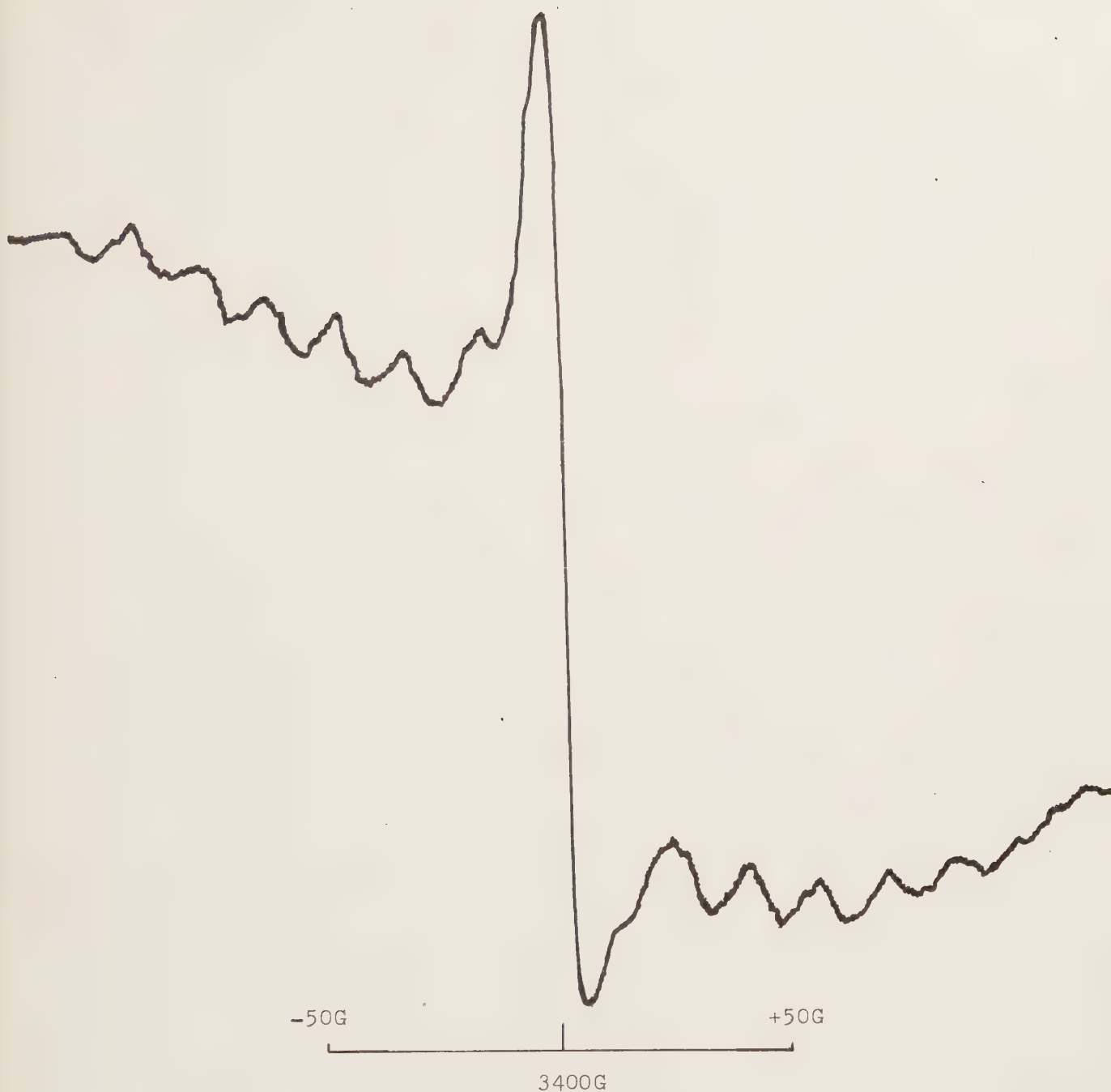


FIGURE 5 : Spectre de R.P.E. du centre F et du colloïde dans le Fluorure de Lithium irradié au Lithium (dose 10^{16} Li/cm²)
 Conditions expérimentales :
 · Champ magnétique $H_0 // [111]$, 7,6 cm pour 100 G
 $H_1 = 50$ mG ; $H_m = 6$ G ; Gain = 20 000

C H A P I T R E I

PRINCIPE DE LA R.P.E.

I. INTRODUCTION.

I.1. Spectroscopie hertzienne.

La résonance paramagnétique électronique est une branche de la spectroscopie hertzienne qui de nos jours s'étend jusqu'à 35 GHz^[3,4]. Les générateurs d'ondes électromagnétiques utilisés dans ce domaine de spectroscopie sont du type klystron ou magnétron ; leurs fréquences sont bien définies et susceptibles d'être mesurées avec une haute précision ; on peut ainsi déterminer l'intervalle entre niveaux avec une précision supérieure à la largeur de ces niveaux. D'autre part on peut remarquer qu'il suffit, en spectroscopie hertzienne, d'une puissance assez faible de la source (300 mW pour le klystron) pour émettre un très grand nombre de photons ; l'émission induite est prépondérante devant l'émission spontanée, aussi pourra-t-on considérer le champ électromagnétique comme une grandeur classique sans avoir recours à une description quantique.

I.2. Principe des résonances magnétiques.

Considérons un système qui possède dans son état fondamental un moment cinétique $\vec{J}$ non nul. A ce moment cinétique $\vec{J}$ est associé un moment magnétique $\vec{\mu}_J$ qui a pour projection sur l'axe Oz

$$(\mu_J)_z = - g_J \beta m_J.$$

g_J étant le facteur de Landé, β le magnéton de Bohr et $-J \leq m_J \leq +J$.

Si l'on applique maintenant un champ magnétique statique H_0 , ce

dernier va lever la dégénérescence et faire apparaître $(2J + 1)$ niveaux d'énergie distincts ; en effet à chaque valeur de m_J correspond une orientation différente du moment $\vec{\mu}$ avec le champ donc une valeur différente de l'énergie de couplage du moment magnétique électronique avec le champ magnétique H_0 . Ces niveaux ne seront pas également peuplés : la répartition des spins entre les différents niveaux se fait conformément à la loi de Maxwell Boltzmann. On pourra induire des transitions entre ces niveaux, en soumettant le système à une radiation électromagnétique de fréquence ν telle que l'énergie $h\nu$ ainsi apportée soit égale à la séparation de deux niveaux magnétiques dans le champ H_0 ; ces transitions induites vont alors tendre à égaliser les populations des niveaux.

Le problème de la détection du signal R.P.E. se pose de la façon suivante^[3]. Le générateur - un klystron - irradie l'échantillon à la fréquence ν avec une puissance constante. Au passage par la résonance, obtenue par variation lente du champ statique H_0 , une partie de la puissance émise est absorbée par les spins; ce phénomène se traduit par une diminution de la puissance réfléchiée de la cavité vers le cristal détecteur hyperfréquence. Cette variation d'énergie mise en jeu dans le phénomène de résonance est faible, aussi sa mise en évidence nécessite-t-elle une amplification ultérieure poussée (par un système électronique du type détecteur de phase.)

II. ASPECT QUANTIQUE DE LA RESONANCE.

Dans cette partie nous nous proposons de montrer comment la mécanique quantique permet de déterminer théoriquement un spectre de résonance électronique par résolution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien du système magnétique^[5].

La démarche la plus simple consiste à prendre un spin $1/2$ isolé et placé dans le champ magnétique H_0 , puis à ajouter successivement dans l'expression de l'hamiltonien les différents termes correspondant aux interactions auxquelles peut être soumis le système.

II. 1. Condition de résonance pour un spin 1/2 isolé.

L'énergie d'interaction d'un moment magnétique $\vec{\mu} = -g \beta \vec{S}$ avec un champ magnétique $\vec{H}$ est $E_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$, soit en utilisant la projection M_s sur spin $\vec{S}$ sur l'axe Oz parallèle à $\vec{H}$

$$E = + g \beta H M_s \quad (1)$$

Il en résulte des niveaux d'énergie donnés par :

$$E_1 = E_0 + \frac{1}{2} g \beta H_0$$

$$E_2 = E_0 - \frac{1}{2} g \beta H_0$$

d'où la figure 6. Il y aura résonance pour $h\nu = \Delta E$. Ce qui donne la relation fondamentale $h\nu = g \beta H_0$ (2)

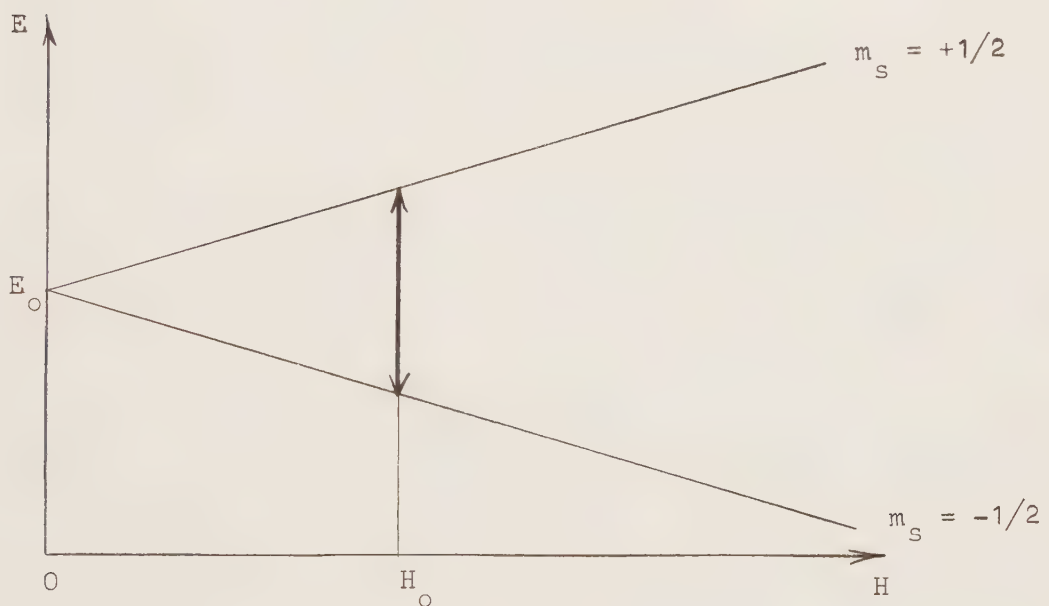


Figure 6. Niveaux d'énergie d'un électron libre dans un champ magnétique H.

II. 2. Système à spin supérieur à 1/2.

II. 2. 1. Ion libre.

Pour un ion libre de spin S nous savons qu'il y a $(2S + 1)$ niveaux magnétiques déterminés par :

$$E_{M_S} = g \beta H_0 M_S ,$$

la mécanique quantique nous apprend par ailleurs que seules sont permises les transitions obéissant à la règle de sélection $\Delta M_S = \pm 1$. Autrement dit à partir d'un niveau on ne pourra aller qu'à ses deux plus proches voisins, comme tous ces niveaux sont équidistants pour un champ magnétique donné, toutes ces transitions auront lieu pour le même champ H_0 . La condition de résonance s'écrit encore

$$h \nu = g \beta H_0$$

et l'on observera une seule raie de résonance. (Fig. 7)

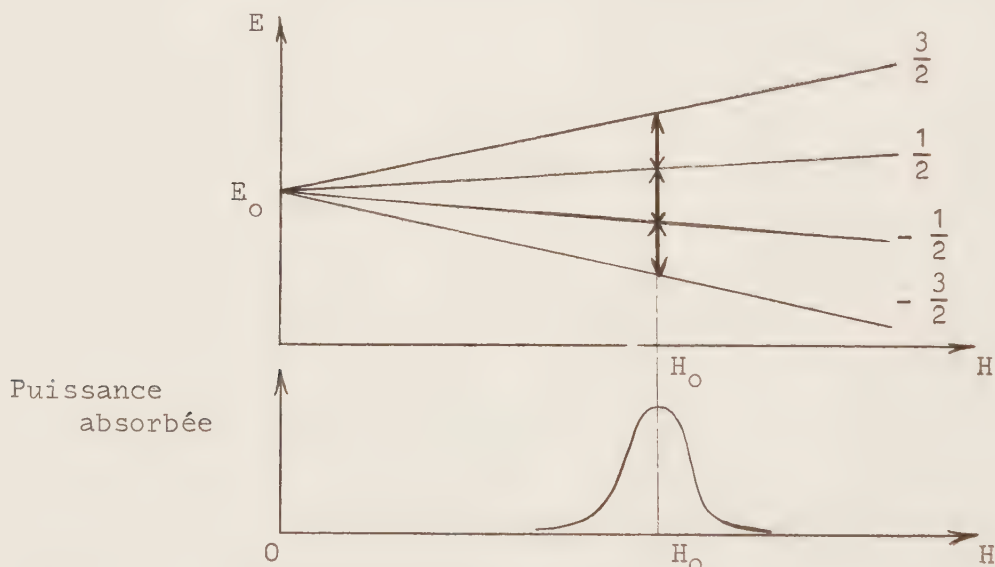


Figure 7. Niveaux d'énergie d'un spin $3/2$ dans un champ magnétique H et expérience de résonance.

II. 2. 2. Effet du couplage spin-orbite.

Dans le schéma de Russel-Saunders, on tient compte des termes d'interactions de Coulomb et d'échange en considérant les électrons couplés entre eux pour former un système unique caractérisé par un nombre quantique orbital total $\vec{L}$ et un nombre quantique de spin

total $\vec{S}$ associés aux opérateurs $\vec{L}$ et $\vec{S}$, ces deux moments sont ensuite combinés pour former le moment angulaire total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

On obtient ainsi différents termes spectraux correspondant aux différentes possibilités pour les $\vec{l}_i$ de se coupler pour donner une résultante $\vec{L}$ et aux différentes possibilités pour les $\vec{s}_i$ de se coupler pour donner un spin résultant $\vec{S}$, enfin le moment de spin $\vec{S}$ et le moment orbital $\vec{L}$ sont combinés pour former le moment angulaire total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

C'est ainsi que pour deux électrons "d" on obtient les niveaux 3F , 3P , 1G , 1D , 1S , séparés par des énergies qui sont de l'ordre de 10^4 cm^{-1} , par la suite nous ne nous intéresserons qu'au niveau fondamental, le seul pratiquement à être peuplé. On le détermine par la règle de Hund qui veut que le terme fondamental soit celui qui possède le spin total maximum ($S = 1$ dans l'exemple choisi, donc un des états triplets) et le moment orbital maximum (dans notre exemple $L = 3$, ce sera donc le niveau 3F). C'est cette interaction qui est connue sous le nom de couplage spin-orbite et qui peut physiquement être regardée comme résultant de l'interaction magnétique du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin.

On obtient $2S + 1$ valeurs de J si $S < L$. Celui de ces états qui a la plus faible énergie est celui qui a pour J la valeur la plus faible, pour une couche moins qu'à demi pleine ($J = 2$ dans notre exemple), et la plus forte valeur de J pour une couche plus qu'à moitié pleine ($J = 4$, si on avait lacune de deux électrons dans notre exemple). Enfin l'état fondamental est dégénéré selon M_J la dégénérescence étant de $2J + 1$.

Un champ magnétique lève cette dégénérescence et sépare le fondamental en $2J + 1$ sous niveaux, appelés niveaux Zeeman ; l'énergie de l'un de ces sous niveaux M_J est donnée par la formule

$$E_{M_J} = g_J \beta H_O M_J$$

comme l'indique la figure 8.

M_J est le nombre quantique magnétique total et g_J le facteur de Landé

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

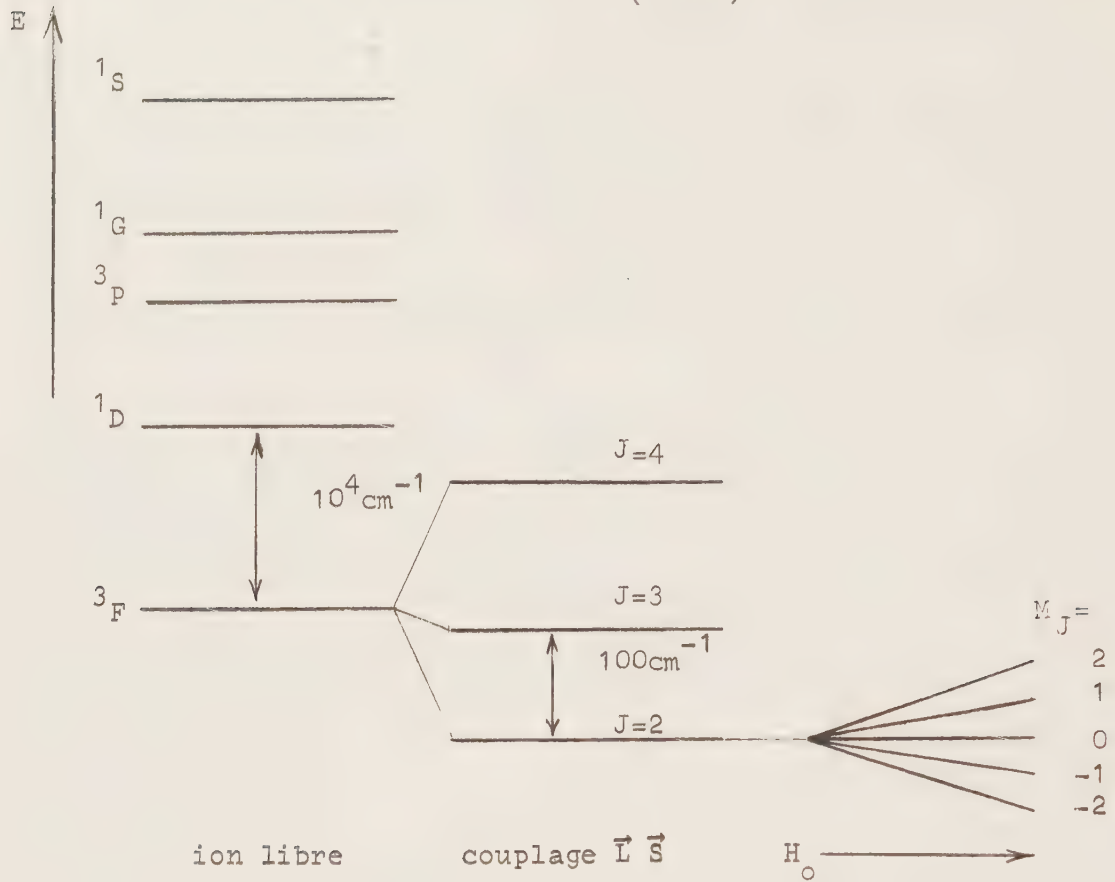


Figure 8. Niveaux d'énergie de l'ion libre pour la configuration $3d^2$ montrant le multiplet fondamental.

Les transitions possibles par résonance doivent respecter la règle de sélection $\Delta M_J = \pm 1$ et vérifient la relation de résonance

$$h \nu = g_J \beta H_0$$

Rappelons à ce propos quelques ordres de grandeurs d'énergies et les domaines de la spectroscopie qui leur sont associés.

Energie de couplage d'un électron avec le noyau	10^8 cm^{-1}	Rayons "X"
Energie de couplage électron-électron	$10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$	Optique et U.V.
Energie de couplage spin-orbite	$10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$	Infra-rouge lointain
Energie de couplage d'un spin électronique avec un champ magnétique	1 cm^{-1}	Hyperfréquences
Energie de couplage d'un spin nucléaire avec un champ magnétique	$0,01 \text{ cm}^{-1}$	Radiofréquences

En résonance électronique on utilise plutôt le champ magnétique comme unité d'énergie puisque $E = g \beta H$; ce qui donne pour $g = 2$:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,07 \times 10^4 \text{ Gauss}$$

II. 3. Structure fine.

II. 3. 1. Effet du champ cristallin.

L'analyse précédente n'est pas générale, car elle néglige les champs électriques locaux, souvent très intenses, auxquels peuvent être soumis les spins électroniques ; c'est notamment le cas lorsque des ions paramagnétiques sont insérés dans un cristal diamagnétique. La méthode à utiliser est alors l'approximation du champ cristallin^[6].

L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu peut être estimée en considérant un électron libre situé à une distance de $2 \text{ \AA}$ d'un ion ponctuel doté d'une charge unité :

$$E_{\text{cryst}} \simeq \frac{e^2}{r} \simeq 6.10^4 \text{ cm}^{-1}$$

Energie du même ordre de grandeur que l'interaction électrostatique entre électrons. Toutefois le champ cristallin au niveau des spins qui résonnent est souvent réduit par rapport à cette valeur à cause de l'effet d'écran des autres couches électroniques. C'est ainsi qu'il

est seulement de l'ordre de $10-100 \text{ cm}^{-1}$ pour les couches f des terres rares, soit une valeur inférieure au couplage spin-orbite. Suivant la valeur du champ cristallin par rapport au couplage spin-orbite on est amené à distinguer les champs cristallins forts, moyens et faibles.

Pour expliquer la structure fine d'un spectre de résonance, considérons le cas d'un champ cristallin faible ; on en tiendra compte après l'effet du couplage spin-orbite mais cependant avant l'action du champ magnétique appliqué.

Si l'ion a un nombre impair d'électrons non appariés, J est demi-entier et $2J + 1$ est pair ; le champ cristallin dédoublera les $(2J + 1)$ niveaux en doublets caractérisés par $M_J = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm J$. Le théorème de Kramer affirme en effet que la dégénérescence de ces doublets ne peut jamais être levée par un champ électrique, de tels ions ont donc toujours un doublet comme fondamental ce sont les ions de Kramers.

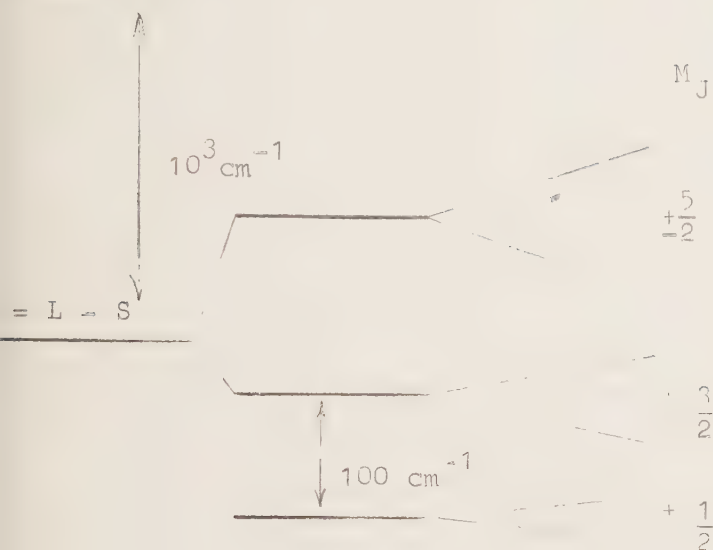
Pour un nombre pair d'électrons J est entier et M_J prend les valeurs $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Le théorème de Kramer ne s'applique plus et la dégénérescence peut être complètement levée ; le fondamental est alors un singlet. La figure 9 distingue les deux cas possibles.

II. 3. 2. Exemple du chrome Cr^{3+}

La configuration électronique de cet ion est $3d^2$ et son état fondamental est 4F . On montre que la levée de dégénérescence par le champ cristallin est d'autant plus forte que le degré de symétrie du champ est faible ; ainsi pour le chrome, un champ de symétrie octaédrique dédoublera le fondamental en un singlet orbital et deux triplets orbitaux, tandis qu'une petite composante rhomboédrique (trigonale) lèvera la dégénérescence de spin d'ordre 4 ($S = 3/2$), du fondamental et donnera deux doublets $M_S = \pm 1/2, M_S = \pm 3/2$ séparés de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ Fig. 10. On dit que l'on a alors un dédoublement en champ nul.

Le nombre de transitions permises passe alors à trois quand H est appliqué parallèlement à l'axe rhomboédrique, au lieu d'une raie pour le même ion libre ; on dit alors que le spectre de résonance présente une structure fine.

$$J = L - S + 1$$

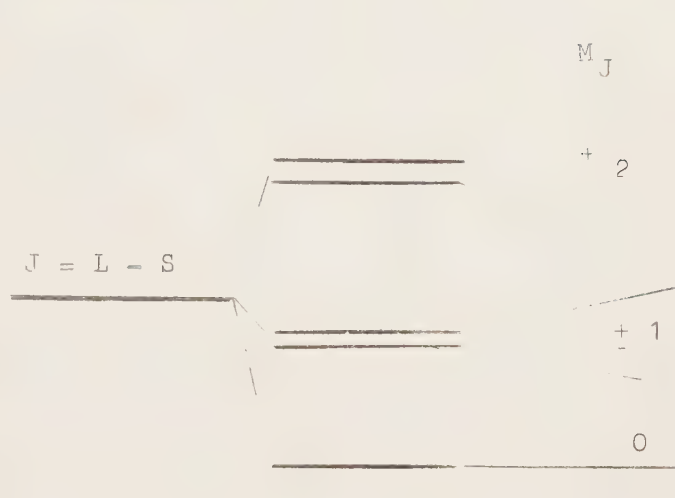


Couplage
spin-orbite

Champ cristallin

Champ
magnétique

$$J = L - S + 1$$



Couplage
spin-orbite

Champ cristallin

Champ
magnétique

a) Niveaux d'énergie d'un ion de Kramer

b) Niveaux d'énergie d'un ion qui n'est pas de Kramer.

FIGURE 9 : Action d'un champ cristallin faible.

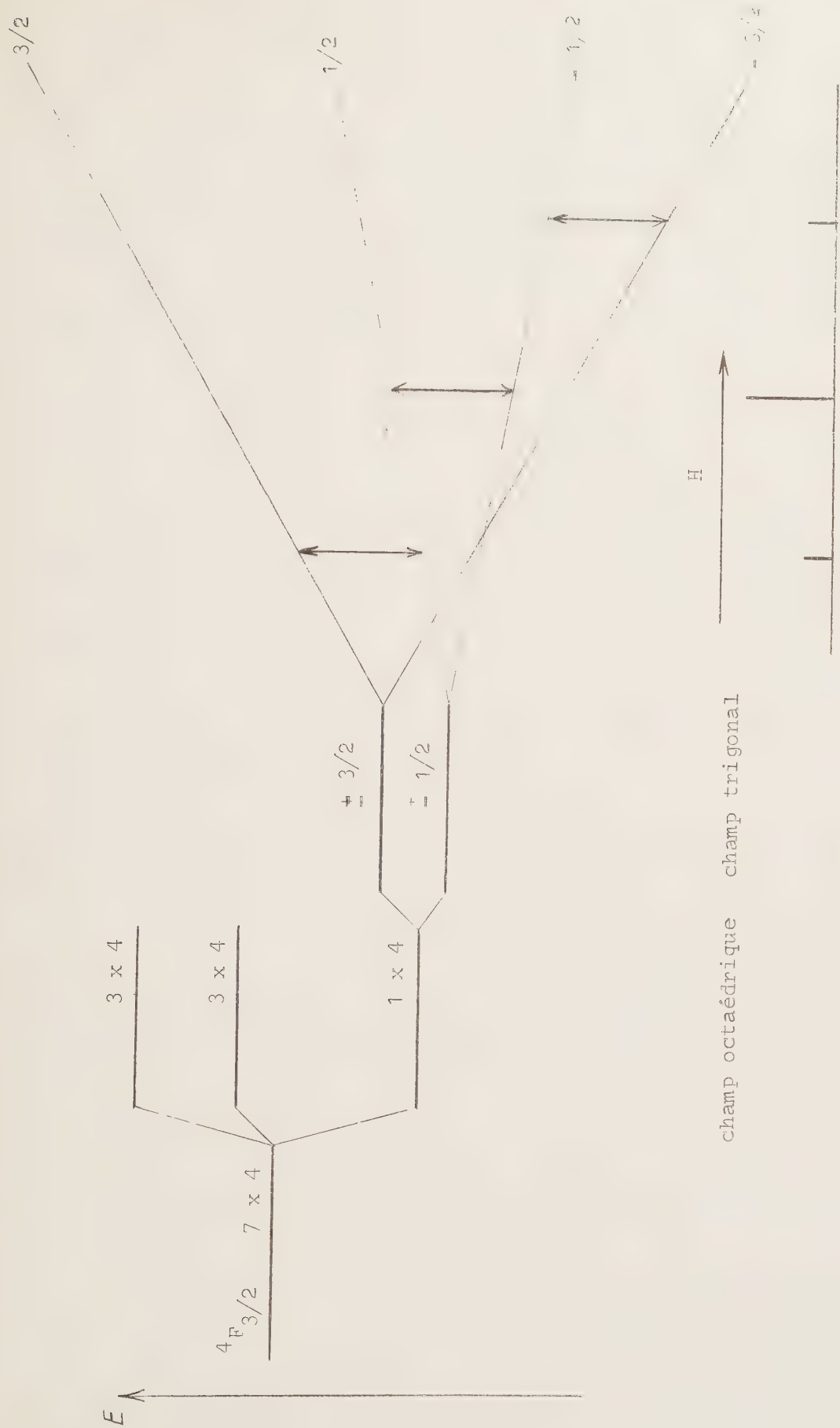


FIGURE 10 ; Levée de dégénérescence du fondamental par un champ cristallin et structure fine du spectre de résonance.

On voit ainsi que la symétrie et l'intensité du champ cristallin se répercutent sur la structure du spectre de R.P.E., ceci permet de localiser avec certitude la position de l'impureté paramagnétique dans le réseau cristallin étudié.

II. 4. Structure hyperfine.

II. 4. 1. Hamiltonien d'interaction hyperfine.

La structure hyperfine a pour origine l'interaction dipolaire magnétique entre le spin électronique entrant en résonance et les spins nucléaires voisins. Cette interaction nous permettra de déterminer la position et la symétrie du défaut paramagnétique contenu dans le cristal.

Cette interaction peut s'expliquer de la manière suivante : considérons un spin nucléaire I non nul et voisin de l'électron, on lui associe un moment magnétique

$$\vec{\mu}_I = g_N \beta_N \vec{I},$$

ce moment magnétique va créer au niveau de l'électron un champ magnétique

$$\vec{H}_I = \text{rot} \frac{\vec{\mu}_I \wedge \vec{r}}{r^3}$$

qui s'ajoute au champ magnétique statique H_0 ; l'électron interagit avec le champ magnétique $\vec{H}_I$ avec pour énergie d'interaction

$$E_I = - \vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_I ;$$

comme le spin nucléaire peut prendre $(2I + 1)$ orientations dans le champ H_0 , chaque niveau électronique va être décomposé en $(2I + 1)$ sous-niveaux.

Le calcul conduit à un hamiltonien d'interaction hyperfine $\mathcal{H}_I$ [7]

$$\mathcal{H}_I = \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_I}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_I \delta(\vec{r}) \quad (4)$$

$\vec{\mu}_e$ et $\vec{\mu}_I$ représentent respectivement les moments magnétiques électronique et nucléaire, r est la distance électron-noyau et $\delta(\vec{r})$ la fonction de Dirac.

En introduisant les spins on obtient l'expression :

$$\mathcal{H}_I = g g_N \beta \beta_N \left[\left(\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right) - \frac{8\pi}{3} \vec{S} \cdot \vec{I} \delta(\vec{r}) \right] \quad (5)$$

Le premier terme est l'interaction dipolaire proprement dite, tandis que le second est le terme d'interaction de contact de Fermi ; ce terme n'intervient que lorsque l'électron a une probabilité non négligeable de se trouver au niveau du noyau considéré.

Nous allons décrire comment se traduit cette interaction dans les spectres de R.P.E sur deux exemples que nous avons observés ; le premier concerne le centre F, les noyaux qui entrent en jeu dans l'interaction sont alors les voisins de la lacune anionique, tandis que dans le second cas, le centre U, le noyau qui intervient est celui de l'hydrogène atomique.

II. 4. 2. Structure hyperfine du centre F.

L'électron piégé dans une lacune anionique d'un cristal ionique monovalent tel que le fluorure de lithium interagit avec les noyaux des six atomes de lithium (premiers voisins) disposés en octaèdre régulier, et avec les noyaux des douze atomes de fluor (seconds voisins) Figure 11.

La résonance du centre F ne présente une structure hyperfine que pour une orientation bien déterminée du cristal par rapport au champ magnétique appliqué ; en effet l'hamiltonien d'interaction hyperfine est fonction des angles θ_i , angles entre le champ magnétique H_0 et la direction déterminée par le noyau i et la lacune :

$$\mathcal{H}_I = \frac{g g_N \beta \beta_N}{2} \sum_i \left\{ \frac{1 - \cos^2 \theta_i}{r_i^3} [3 \vec{S}_z \cdot \vec{I}_{iz} - \vec{S} \cdot \vec{I}] - \frac{16\pi}{3} \vec{S} \cdot \vec{I}_i \delta(\vec{r}_i) \right\} \quad (6)$$

la sommation étant faite sur tous les spins i qui interagissent.

Pour déterminer les niveaux hyperfins, on utilise la théorie des perturbations au premier ordre ce qui conduit à trouver pour énergie du niveau M_s, m_j

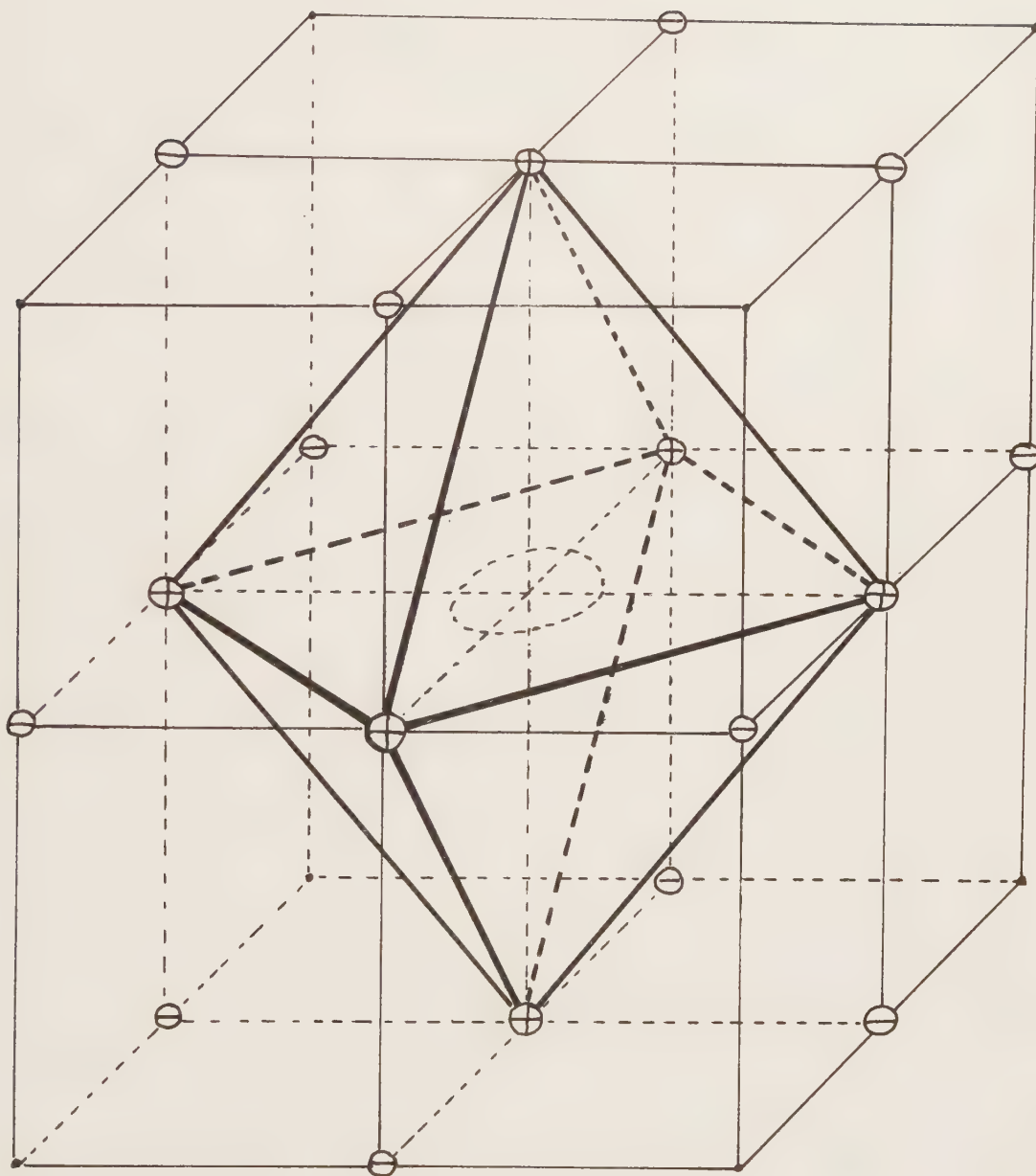


FIGURE 11 : Centre F et ses six plus proches cations voisins formant un octaèdre régulier.

$$E = g\beta H_0 M_s + \sum_i [a_i + b_i(3\cos^2\theta_i - 1)] M_s m_i \quad (7)$$

Expression dans laquelle nous avons posé :

$$a_i = \frac{16\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi_{(0)}|^2$$

$$b_i = g g_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3 \cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} \right\rangle \quad (8)$$

La condition de résonance correspondant aux transitions

$$\Delta M_s = \pm 1 \quad \Delta m_i = 0$$

a alors pour expression :

$$h\nu = g\beta H + \sum_i [a_i + b_i(3\cos^2\theta_i - 1)] m_i \quad (9)$$

On obtient ainsi un terme isotrope a_i qui dépend de la probabilité de présence de l'électron sur le noyau i , et un terme anisotrope qui dépend pour chaque noyau de l'angle du rayon vecteur qui le caractérise avec le champ magnétique ; pour une orientation quelconque on n'observera donc qu'une moyenne de l'effet des différents noyaux.

Toutefois il existe une orientation particulière du champ magnétique H_0 pour laquelle le centre F subit la même interaction du fait de tous les noyaux d'une même couche de voisins ; cette direction particulière du champ magnétique est l'axe [111] du cristal.

En effet l'axe [111] du cristal fait un même angle avec les directions des six plus proches voisins, puisque ces six lithium sont situés sur les axes du trièdre de référence dont la direction [111] est la bissectrice (Figure 12).

Cet angle est tel que $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$ soit $\theta = 54^\circ 45'$

La seconde couche de voisins qui comprend 12 atomes de fluor, peut être divisée en deux groupes :

Pour le premier groupe θ vaut 90° soit $\cos \theta = 0$;

Pour le second groupe $\theta = 90^\circ - 54^\circ 45'$ soit $\cos \theta = \sqrt{2/3}$

Il en résulte que la constante hyperfine prendra, pour cette

orientation particulière seulement, la même valeur pour tous les noyaux d'une même couche.

Pour la première couche $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$ on a donc :

$$\sum_i [a_i + b_i (3 \cos^2 \theta_i - 1)] m_i = a^{(1)} \sum_{i=1}^6 m_i^{(1)}$$

Pour la deuxième couche :

Le premier groupe est caractérisé par $3 \cos^2 \theta - 1 = -1$ donc :

$$\sum_i [a_i + b_i (3 \cos^2 \theta_i - 1)] m_i = [a^{(2)} - b^{(2)}] \sum_{i=1}^6 m_i^{(2)}$$

Le second groupe est caractérisé par $3 \cos^2 \theta + 1 = +1$ donc :

$$\sum_i [a_i + b_i (3 \cos^2 \theta_i - 1)] m_i = [a^{(2')} + b^{(2')}] \sum_{i=1}^6 m_i^{(2')}$$

On obtient alors la relation définitive qui permet d'expliquer le spectre du centre F quand H_0 est parallèle à l'axe [111]

$$h\nu = g\beta H_0 + a^{(1)} \sum_{i=1}^6 m_i^{(1)} + [a^{(2)} - b^{(2)}] \sum_{i=1}^6 m_i^{(2)} + [a^{(2')} + b^{(2')}] \sum_{i=1}^6 m_i^{(2')} \quad (10)$$

Sachant que dans le lithium l'isotope ${}^7\text{Li}$ entre pour 93% avec un spin nucléaire $I = 3/2$ et que le fluor est exclusivement constitué de l'isotope ${}^{19}\text{F}$ de spin $I = 1/2$; on en déduit la décomposition de la raie de résonance causée par les différentes couches de voisins.

Pour la première couche composée de 6 lithium la sommation $\sum_{i=1}^6 m_i^{(1)}$ de la formule (9) peut prendre toutes les valeurs entières

comprises entre $6(3/2) = 9$ et -9 soit 19 valeurs ; comme à chacune de ces valeurs correspond une valeur différente de l'énergie E , il faut s'attendre à 19 raies, c'est ce qu'avait prévu Lord^[8]. Les spectres faisant apparaître plus de raies il est nécessaire de faire intervenir la seconde couche de voisins. Pour la seconde couche composée de deux fois six fluor on obtient :

$$[2(6 \times 1/2) + 1] \times [2(6 \times 1/2) + 1] = 7 \times 7$$

valeurs possibles ce qui donnera au total $19 \times 7 \times 7 = 931$ raies.

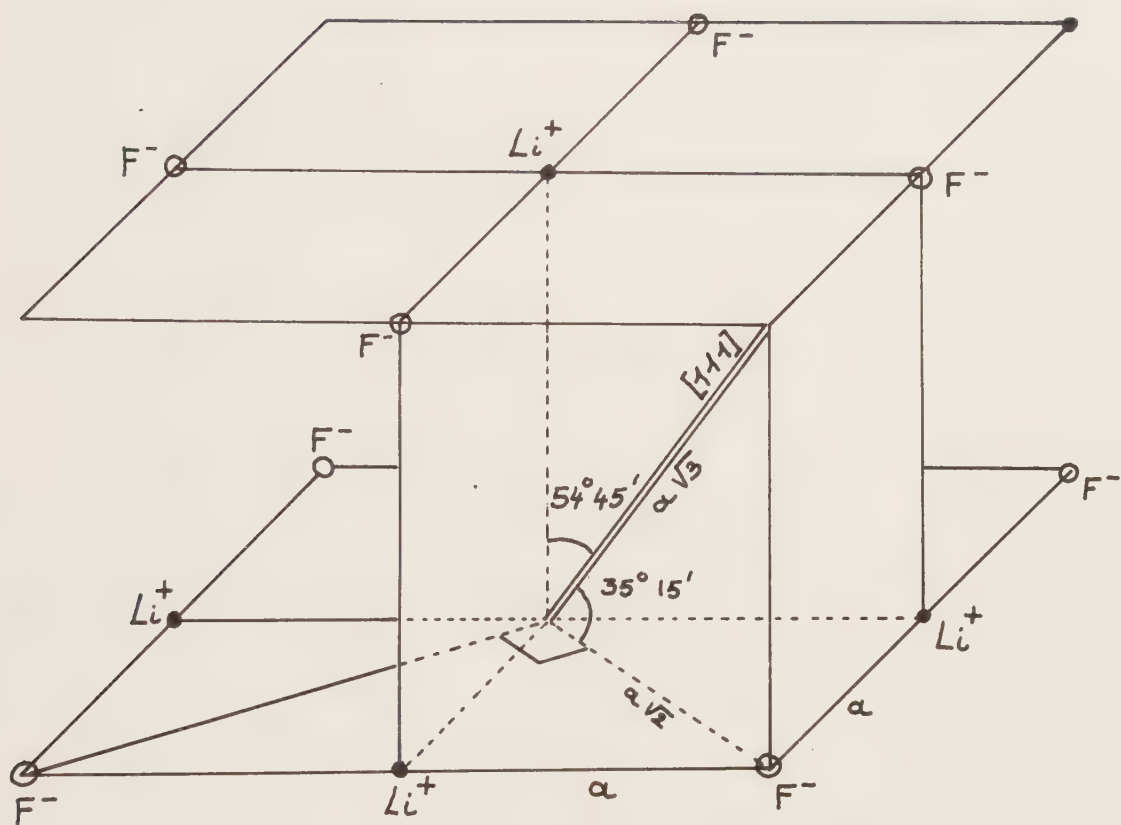


FIGURE 12 : Angle de l'axe $[111]$ avec les directions des proches voisins.

Toutes ces raies ne sont évidemment pas visibles puisque trop serrées, mais comme elles sont inégalement espacées on observe seulement des groupes de raies ; ainsi sur le fluorure de lithium irradié aux gammas on en observe plus d'une trentaine. (Spectre Fig. 2).

Des échantillons enrichis en lithium 6 de spin 1 permettent d'observer beaucoup plus de raies (73 sur les 637 prévues dans ce cas)^[9] ; ceci à cause des valeurs particulières de a et b qui sont presque multiples l'une de l'autre. De plus le " $b^{(1)}$ " de la première couche est très faible, l'effet de cette dernière est alors isotrope ce qui fait que pour une orientation quelconque on observe encore une structure hyperfine de 13 raies.

Nous donnons dans le tableau I les valeurs théoriques des constantes hyperfines obtenues par Kaplan et Bray^[9].

Expérimentalement nous avons mesuré sur nos spectres du centre F (Fig. 2 et 4) un écart entre raies de $14,5 \text{ Gauss} \pm 0,2$ ce qui est en bon accord avec la valeur donnée par Kaplan et Bray : $14,7 \text{ Gauss}$. Pour une orientation quelconque on observe seulement l'enveloppe de toutes les raies soit une raie gaussienne de 150 Gauss de large.

TABLEAU I.
Valeurs théoriques de Kaplan et Bray^[9]

Couche	Noyau	Abondance naturelle	Spin nucléaire I	Constantes hyperfines en Gauss	
				a	b
1	Li ⁷	92,57%	3/2	13,94	1,142
1	Li ⁶	7,43%	1	5,279	0,432
2	F ¹⁹	100%	1/2	37,8	5,338

II. 4. 3. Structure hyperfine du centre U_2 .

Alors que l'apparition de la structure hyperfine du centre F pour l'orientation particulière du champ [111] permet de justifier la localisation du défaut sur un noeud du réseau cristallin, nous allons voir

que pour le centre U_2 , c'est l'orientation particulière $[100]$ qui permet de justifier la position interstitielle de l'hydrogène atomique.

L'électron de l'hydrogène atomique est soumis à l'action du spin nucléaire $I = 1/2$ du proton ce qui produit une structure hyperfine formée de deux raies Fig. 13.

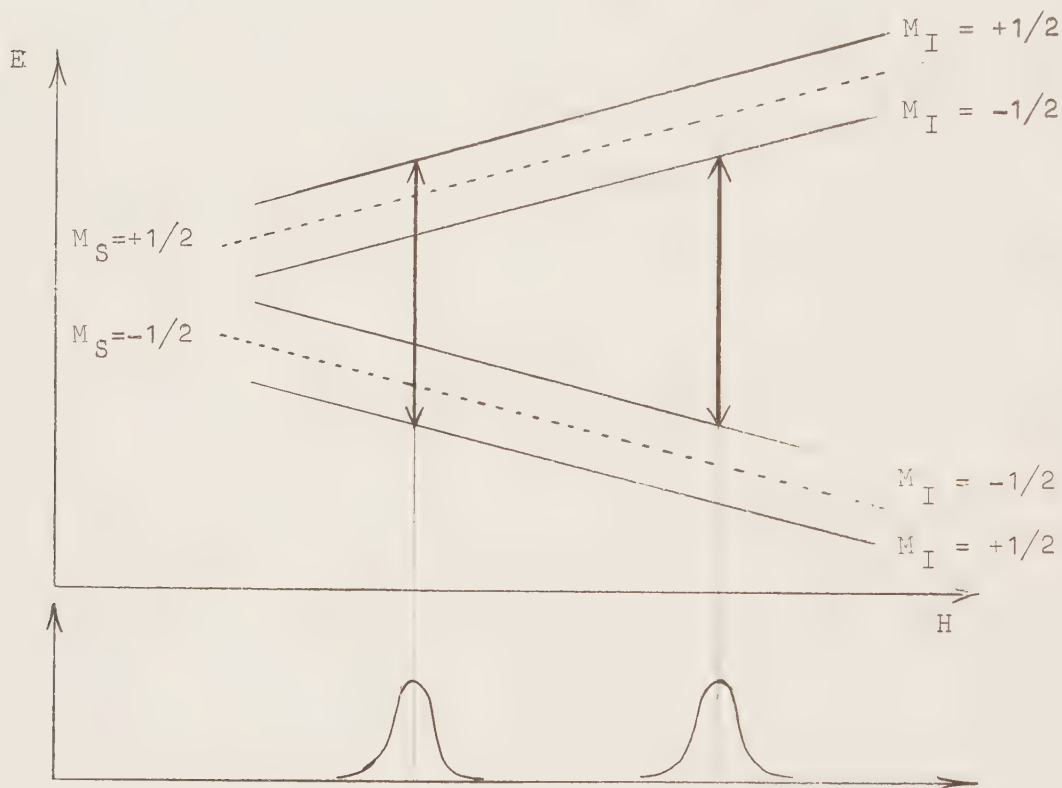


FIGURE 13 : Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène et expérience de résonance électronique

L'exemple de la figure 14 a été obtenu avec un échantillon de fluorure de lithium irradié aux gammas puis déformé ; dans ce cas l'hydrogène atomique n'est pas en position interstitielle mais rassemblé dans des cavités formées par la déformation plastique^[10].

Par contre dans le chlorure de potassium, Spaeth^[11] a observé une structure hyperfine due à l'interaction avec les quatre atomes de chlore voisins (les quatre atomes de potassium voisins ayant une constante hyperfine "a" bien plus faible, ne sont pas pris en considération) ceux-ci sont disposés en tétraèdre autour de l'hydrogène

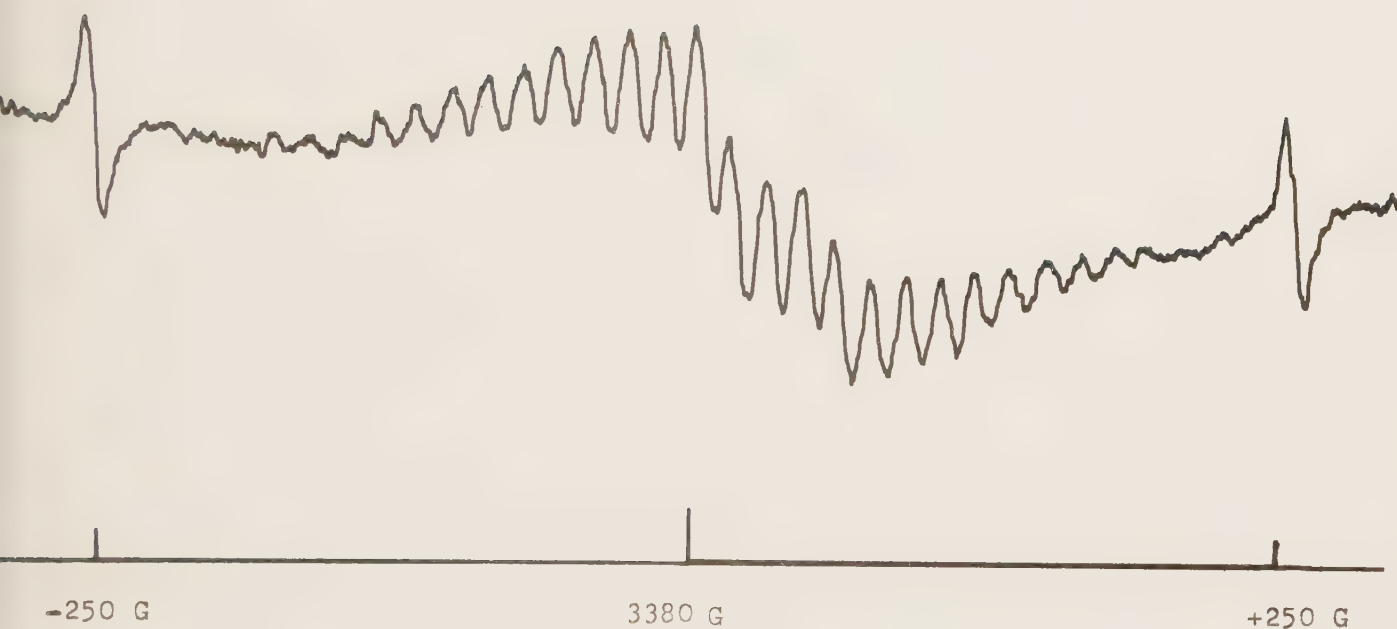


FIGURE 14 : Spectre de R.P.E. de l'hydrogène atomique et du centre F dans le Fluorure de Lithium irradié aux gammas et déformé.
 Conditions expérimentales :
 Champ magnétique $H_0 // [111]$ 15,5 cm pour 500 G
 $H_1 = 50 \text{ mG}$; $H_m = 6 \text{ G}$; Gain = 8 000
 $A_H = 508 \text{ G}$, $\Delta H = 5 \text{ G}$

atomique en position interstitielle. Figure 15.

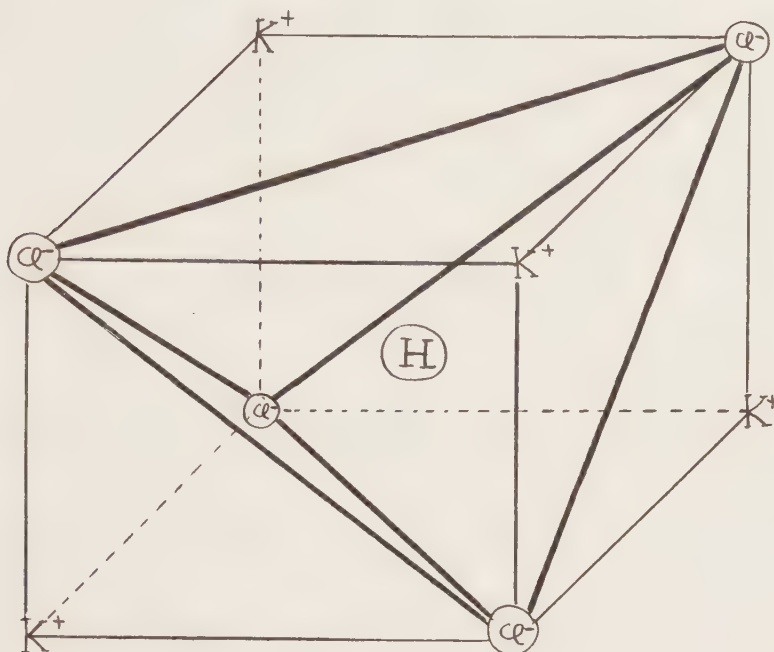


FIGURE 15 : Centre U_2 : hydrogène atomique en position interstitielle dans le réseau de K Cl.

Un calcul analogue à celui effectué pour le centre F, montre que la structure hyperfine ne sera visible que pour un champ magnétique orienté suivant une bissectrice du repère formé par les directions hydrogène-chlore ; comme ce repère est formé par les bissectrices des axes du réseau K Cl, les directions particulières cherchées seront les axes du réseau de K Cl. La structure hyperfine n'apparaîtra donc que pour H_0 parallèle à $[100]$. Le spin nucléaire du chlore étant $I = 3/2$, le nombre de raies observé sera $2(4 \times 3/2) + 1 = 13$ raies. Le spectre total est donc formé de deux groupes de 13 raies espacées de 508 Gauss.

II. 4. 4. Spectre de tritium en position interstitielle.

M.T. Causa, D. Raoux et C. Taupin^[12] ont observé du tritium atomique en position interstitielle dans des échantillons de fluorure

de lithium irradié aux neutrons. Dans ce cas le spin du tritium étant $1/2$, on observe deux groupes de raies espacées de 552 Gauss, chaque groupe étant formé de 5 raies espacées de 28 Gauss dues à l'interaction du tritium avec les quatre atomes de fluor voisins ; cette structure hyperfine est encore anisotrope et la meilleure résolution qui est obtenue pour H parallèle à [100] montre bien que le tritium est en position interstitielle.

C H A P I T R E II

RELAXATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. EQUATION D'EQUILIBRE DES POPULATIONS.

I. 1. Saturation.

Considérons un ensemble statistique de N spins isolés placés dans un champ magnétique statique H_0 et soumis à un champ hyperfréquence H_1 . Soit N_+ le nombre de spins parallèles à H_0 et N_- le nombre de spin antiparallèles et soient W_{+-} et W_{-+} les probabilités de transitions induites entre les deux états. La théorie des perturbations dépendant du temps nous apprend que

$$W_{+-} = W_{-+} = W$$

L'équation d'évolution des populations est alors^[13]

$$\begin{aligned} \frac{dN_+}{dt} &= N_- W_{-+} - N_+ W_{+-} \\ \frac{dN_-}{dt} &= N_+ W_{+-} - N_- W_{-+} \end{aligned} \quad \text{soit} \quad \frac{dD}{dt} = -2 W D \quad (1)$$

$$\text{en posant } D = N_+ - N_- \quad \text{et} \quad N = N_+ + N_- \quad (2)$$

Avant l'application du champ hyperfréquence la différence des populations D_0 obéissait à la loi de Maxwell-Boltzman ; les transitions induites par le champ H_1 ont pour effet d'égaliser les populations et si ce phénomène était le seul à jouer la différence des populations D tendrait vers zéro au bout d'un temps suffisamment long, d'où disparition du signal de résonance.

I. 2. Relaxation spin-réseau.

Il est nécessaire de considérer un autre processus qui tend, lui, à ramener les populations dans les proportions correspondant à l'équilibre thermique ; ce processus est celui de la relaxation spin-réseau. En effet sous l'influence du milieu extérieur il existe des transitions spontanées entre les deux niveaux dont les probabilités sont différentes :

$$w_{+-} \neq w_{-+}$$

Le système d'équations qui régit l'évolution des populations est alors :

$$\begin{aligned} \frac{dN_+}{dt} &= N_- w_{-+} - N_+ w_{+-} \\ \frac{dN_-}{dt} &= N_+ w_{+-} - N_- w_{-+} \end{aligned} \quad \text{soit} \quad \frac{dD}{dt} = - \frac{D - D_0}{T_1} \quad (3)$$

$$\text{en posant} \quad T_1 = \frac{1}{w_{+-} + w_{-+}} \quad \text{et} \quad D_0 = N \frac{w_{-+} - w_{+-}}{w_{+-} + w_{-+}} \quad (4)$$

T_1 est appelé le temps de relaxation spin-réseau.

Ce résultat exprime que la répartition des spins entre les deux niveaux d'énergie possibles se fait exponentiellement vers une valeur limite donnée par la relation de Boltzman.

En réalité les populations sont soumises simultanément aux deux phénomènes et suivent l'équation d'évolution obtenue en ajoutant (1) et (3)^[14]

$$\frac{dD}{dt} = - \frac{D - D_0}{T_1} - 2 W D \quad (5)$$

Nous avons l'équilibre réalisé lorsque $\frac{dD}{dt} = 0$ soit

$$D'_0 = \frac{D_0}{1 + 2 W T_1} \quad (6)$$

Tant que $2 W T_1 \ll 1$ le nouvel équilibre est voisin de D_0 et le signal de résonance augmente avec W c'est-à-dire avec l'amplitude de H_1 .

Dès que $2 W T_1 \approx 1$ il y a saturation, l'équilibre a lieu alors pour :

$$D'_0 = \frac{D_0}{1 + 2 W T_1}$$

valeur de plus en plus proche de 0, aussi le signal de résonance tend-il vers zéro.

II. LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE BLOCH ET LEURS APPLICATIONS.

II.1. Détermination des équations.

Ces équations ont été posées par Bloch en 1946^[15] dans le but de décrire l'aspect macroscopique de l'intensité d'aimantation dans un champ magnétique variable ; elles tiennent compte de deux phénomènes.

- L'action du champ magnétique sur un spin isolé ; cette action est régie par la loi :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} \quad (7)$$

ce qui physiquement correspond à une précession du moment magnétique M autour de H avec la fréquence de Larmor $\omega = \gamma H$

- La relaxation qui introduit deux termes d'amortissement au mouvement précédent. M_z étant relié à la différence des populations D par

$$M_z = \gamma h D ,$$

l'équation (3) donnera l'amortissement longitudinal qui correspond à une perte d'énergie qui est cédée au réseau.

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{avec} \quad M_0 = \chi_0 H_0 \quad (8)$$

T_1 est alors aussi appelé temps de relaxation longitudinal.

Les composantes M_x et M_y ont été créées quant à elles par une sollicitation hyperfréquence H_1 , elles tendent à s'annuler exponentiellement avec une constante de temps T_2 , amortissement qui se fait sans échange d'énergie mais seulement avec une perte de phase.

$$\frac{d M_x}{dt} = - \frac{M_x}{T_2} \quad (9)$$

$$\frac{d M_y}{dt} = - \frac{M_y}{T_2}$$

T_2 est le temps de relaxation spin-spin en transversal ; les équations de Bloch deviennent alors :

$$\frac{d \vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} \quad (10)$$

II. 2. Résolution des équations de Bloch.

II. 2. 1. Susceptibilité.

Nous nous proposons ici de rappeler les résultats obtenus à partir de l'équation (10), ces résultats qui nous permettront de déterminer la forme de raie de résonance, la largeur de raie en fonction de T_2 , et la condition de saturation en fonction de T_1 et H_1 .

Considérons le système placé dans le champ magnétique

$$\vec{H}_0 = H_0 \vec{k} = \frac{\omega_0}{\gamma} \vec{k} \quad \text{et}$$

le champ hyperfréquence perpendiculaire

$$\vec{H}_1 = 2 H_1 \cos \omega t \vec{i}$$

(Seule la composante $H_{1D} = H_1 (\cos \omega t \vec{i} + \sin \omega t \vec{j})$ tournant dans le même sens que la précession interviendra). Soient u et v les composantes M'_x et M'_y de l'aimantation dans le repère tournant à la vitesse ω ; en résolvant (10) dans le cas du passage lent, on

obtient [16] :

$$u = M_0 \frac{\Delta \omega \gamma H_1 T_2^2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$v = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$
(11)

les notations u et v ont été introduites par Bloch : u est la dispersion elle est en phase avec le champ alternatif ; v est l'absorption, elle est en quadrature, ces propriétés de phase permettent de séparer les deux composantes à la détection.

La susceptibilité magnétique s'écrit sous forme complexe :

$$\chi = \chi' - i \chi''$$

elle est reliée aux composantes de l'aimantation dans le trièdre du laboratoire par la relation :

$$M_x = \chi H_x = 2 H_1 [\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t]$$

Alors :

$$\chi'(\omega) = \frac{u}{2H_1} = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{\Delta \omega T_2^2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$
(12)

$$\chi''(\omega) = \frac{v}{2H_1} = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

χ' est encore appelée la dispersion et χ'' l'absorption.

Les relations (12) nous permettent d'étudier la forme de raies d'absorption et de dispersion ; si l'on se place loin de la saturation ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$) , on voit alors que χ'' a une forme Lorentzienne. En

effet, considérons l'expression normalisée d'une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $1/T_2$:

$$f_{T_2}(\Delta\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\Delta\omega T_2)^2} \quad (13)$$

alors :

$$\chi' = \frac{\pi}{2} \chi_0 \omega_0 (\Delta\omega T_2) f_{T_2}(\Delta\omega) \quad (14)$$

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \chi_0 \omega_0 f_{T_2}(\Delta\omega)$$

Les deux fonctions $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ sont représentées sur la figure 16.

II. 2. 2. Puissance absorbée par l'échantillon.

Il est intéressant de connaître la puissance absorbée à la résonance puisque c'est par l'intermédiaire de celle-ci que l'on observe le phénomène de R.P.E.^[17], elle est donnée par la valeur moyenne de

$$\vec{M} \frac{d\vec{H}}{dt} \quad \text{soit :}$$

$$P_{\text{abs}} = - \omega v H_1 \quad (15)$$

La puissance absorbée est proportionnelle à v c'est-à-dire à χ'' (d'où le nom d'absorption associée à ces processus).

$$P_{\text{abs}} = \frac{\chi_0 \omega_0 \omega H_1^2 T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (16)$$

L'expression 16 montre que l'énergie maximum emmagasinée est atteinte à la saturation ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 > 1$ ou $H_1 \rightarrow \infty$) et a pour valeur

$$\frac{\chi_0 H_0^2}{T_1} ;$$

ce qui signifie que l'énergie maximum susceptible d'être cédée au réseau durant le temps T_1 est $\chi_0 H_0^2$ soit deux fois l'énergie $\frac{1}{2} \chi_0 H_0^2$ emmagasinée dans l'échantillon à l'équilibre.

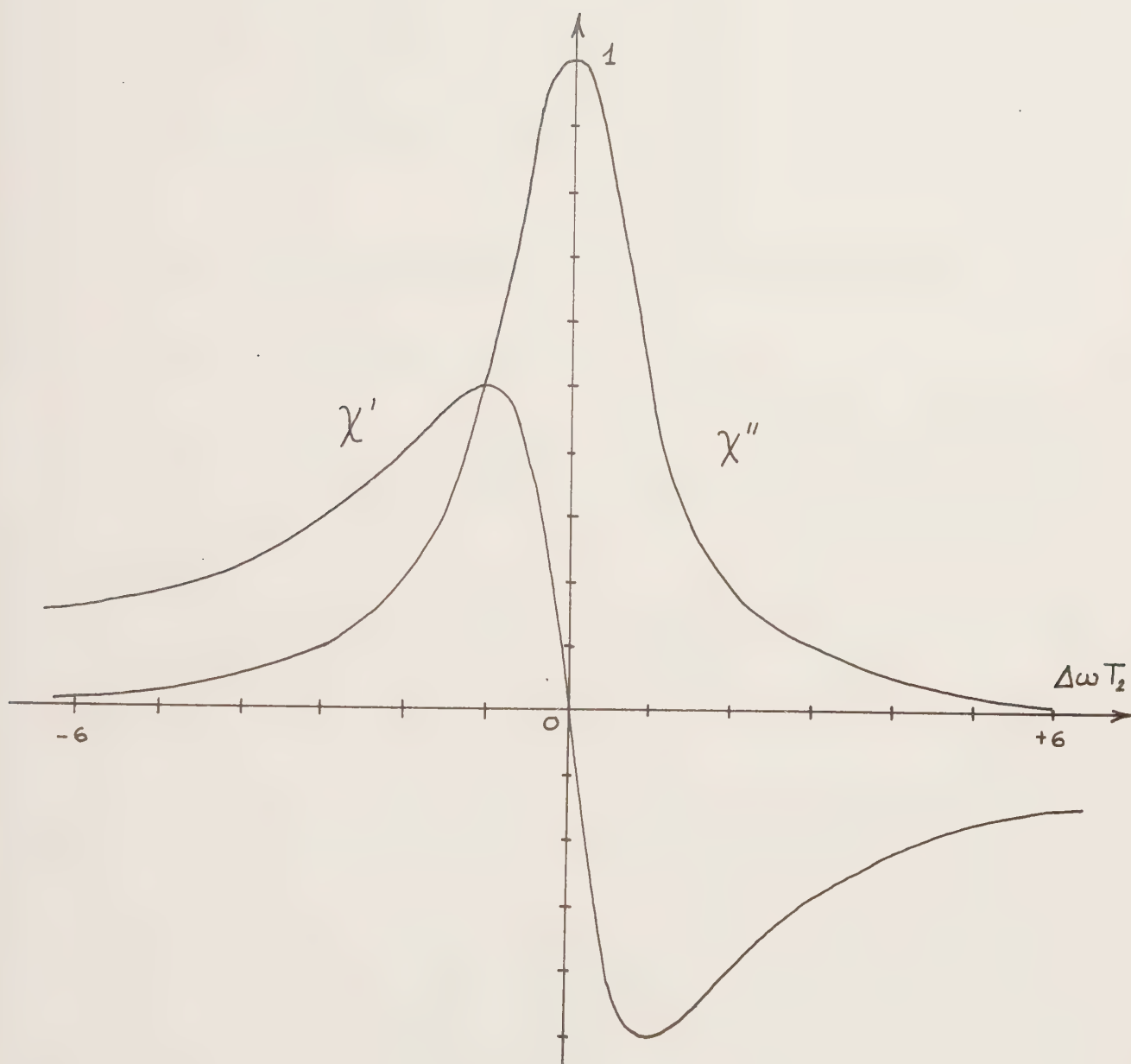


FIGURE 16 : Signal d'absorption χ'' et de dispersion χ' d'après les équations de Bloch.

enfin :
$$P_{\text{abs}} = 2 \omega H_1^2 \chi'' \quad (17)$$

c'est l'expression de la puissance que l'appareil fournit à l'échantillon mais ce n'est pas encore le signal enregistré par l'appareil ; nous allons maintenant montrer comment l'on obtient celui-ci à partir de cette expression (17) et nous décrirons au passage l'appareillage utilisé.

III. METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.

III. 1. Le spectromètre de R.P.E.

L'appareil que nous avons utilisé est un spectromètre "Varian" du type V 4502/15 ; le schéma de principe est donné sur la figure 17. Décrivons rapidement les parties essentielles du spectromètre. Il comprend :

- a) Un électroaimant qui produit le champ magnétique H_0 homogène qui peut varier de 10 à 11 000 Gauss ; en outre cet aimant peut tourner de 0 à 180° autour d'un axe vertical passant par l'échantillon.
- b) Une alimentation régulée (7 kW) fournit le courant nécessaire à l'alimentation des bobines de l'électroaimant ; le champ est stabilisé par une boucle de contrôle qui utilise une sonde à effet Hall.
- c) Un générateur de tension en dents de scie permet un balayage linéaire de H_0 lors de l'enregistrement ; l'amplitude du balayage autour de H_0 est ajustable de 250 mG à 1 kG et le temps de balayage peut varier entre 0,5 mn et 100 mn.
- d) Un générateur de tension sinusoïdale à 100 kHz, produit une modulation du champ magnétique H_0 au niveau de l'échantillon en vue d'une détection synchrone ; l'amplitude H_m de cette modulation est ajustable jusqu'à 10 G pic à pic en 4 décades.
- e) Un générateur de tension basse fréquence 20 - 400 Hz peut moduler le champ statique H_0 de façon à visualiser rapidement le signal sur l'oscilloscope.

f) Un klystron fournit l'énergie hyperfréquence (Fig. 18) ; il travaille autour de 9 500 MHz ; sa fréquence est fixée sur celle de la cavité contenant l'échantillon par un système de contrôle "A.F.C" (Fig. 19) ; sa puissance nominale est de 300 mW et peut être diminuée de 30 db par un atténuateur étalonné.

g) Un pont d'impédance hyperfréquence composé d'un "té hybride" qui répartit l'onde entre les quatre branches : en se reportant à la figure 19, on voit que l'énergie envoyée par le klystron dans la branche 1 est divisée également en deux branches 2 et 3. Hors de la résonance la cavité se comporte comme la charge adaptée et le cristal détecteur de la branche 4 ne reçoit aucune énergie, à la résonance l'énergie réfléchie provenant de la branche 3 est répartie entre les branches 1 et 4 : dans la branche 1 un isolateur protège le klystron, dans la branche 4 le cristal détecteur détecte la variation d'énergie.

h) Une cavité résonnante cylindrique fonctionnant sur le mode TE_{011} , de coefficient de qualité $Q = 20000$ à vide, ses parois contiennent les bobines de modulation à 100 kHz et peuvent tourner avec l'électroaimant alors que la cavité reste fixe.

i) Un ensemble électronique chargé de recevoir le signal, il comprend un amplificateur accordé à 100 kHz, un détecteur synchrone et un enregistreur X-Y.

III. 2 Principe de fonctionnement.

Dans la mesure où notre spectromètre est un appareil commercial, nous ne justifierons pas les détails de sa construction^{[3][4]}, par contre nous établirons une expression simplifiée du signal enregistré en fonction de la puissance absorbée dans la cavité ; cette relation sera à la base d'une méthode de mesure de la relaxation par saturation.

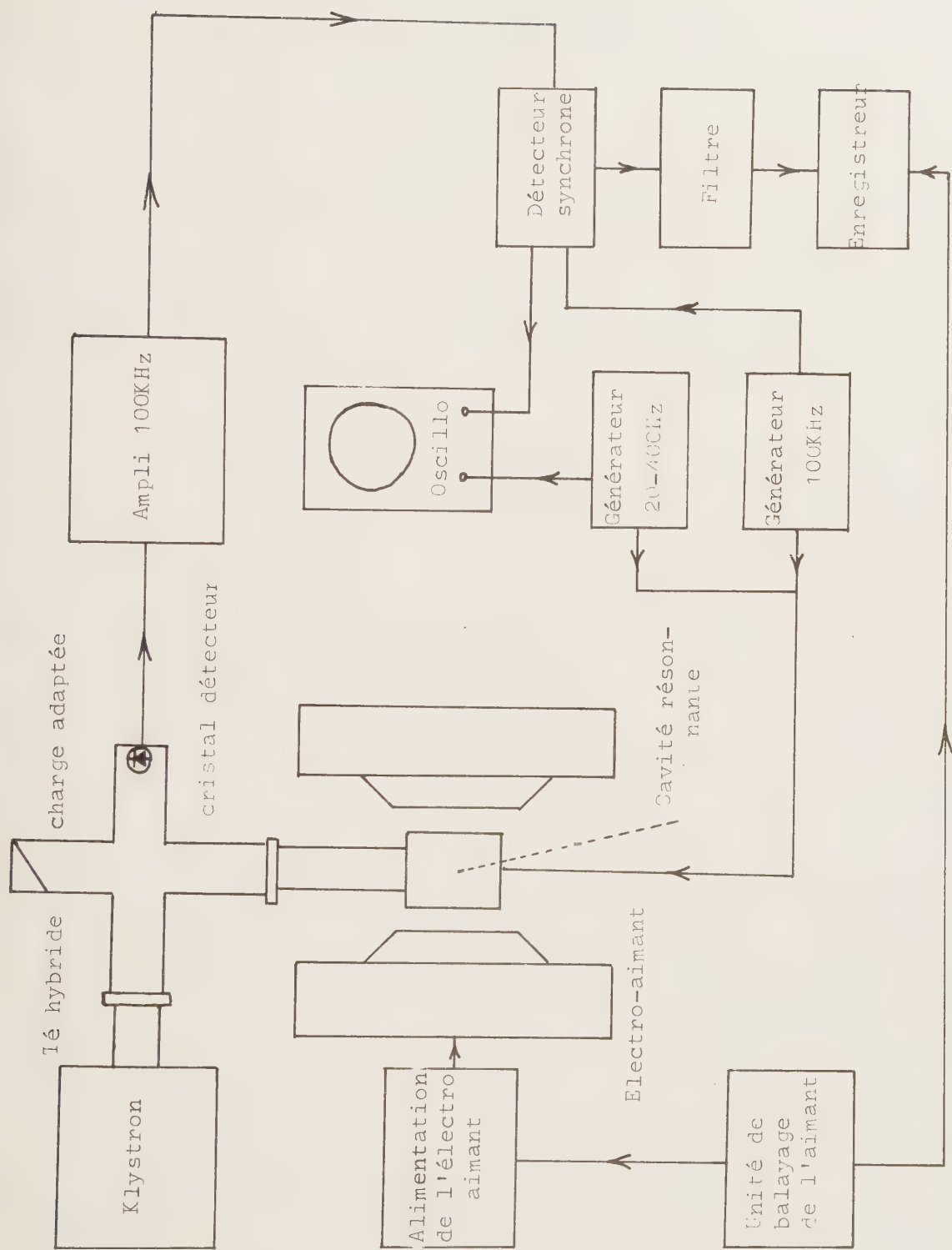


FIGURE 17 : Bloc diagramme de l'appareil.

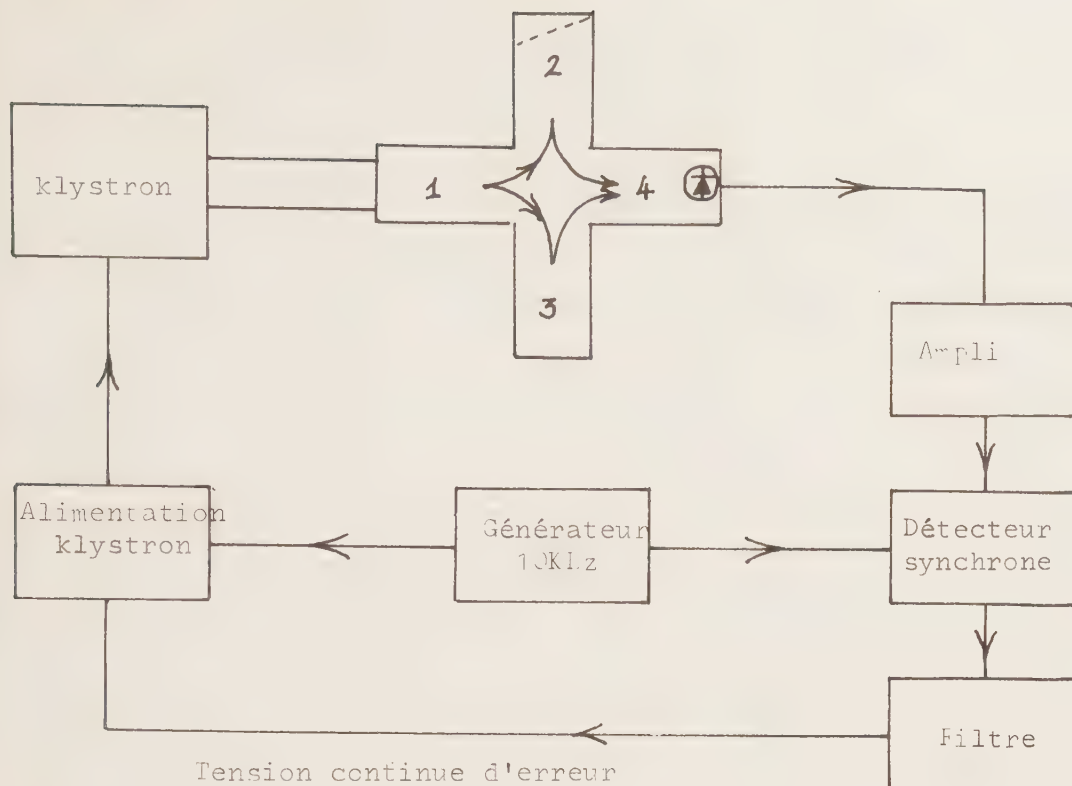


FIGURE 19 : Système A.F.C. de régulation de fréquence.

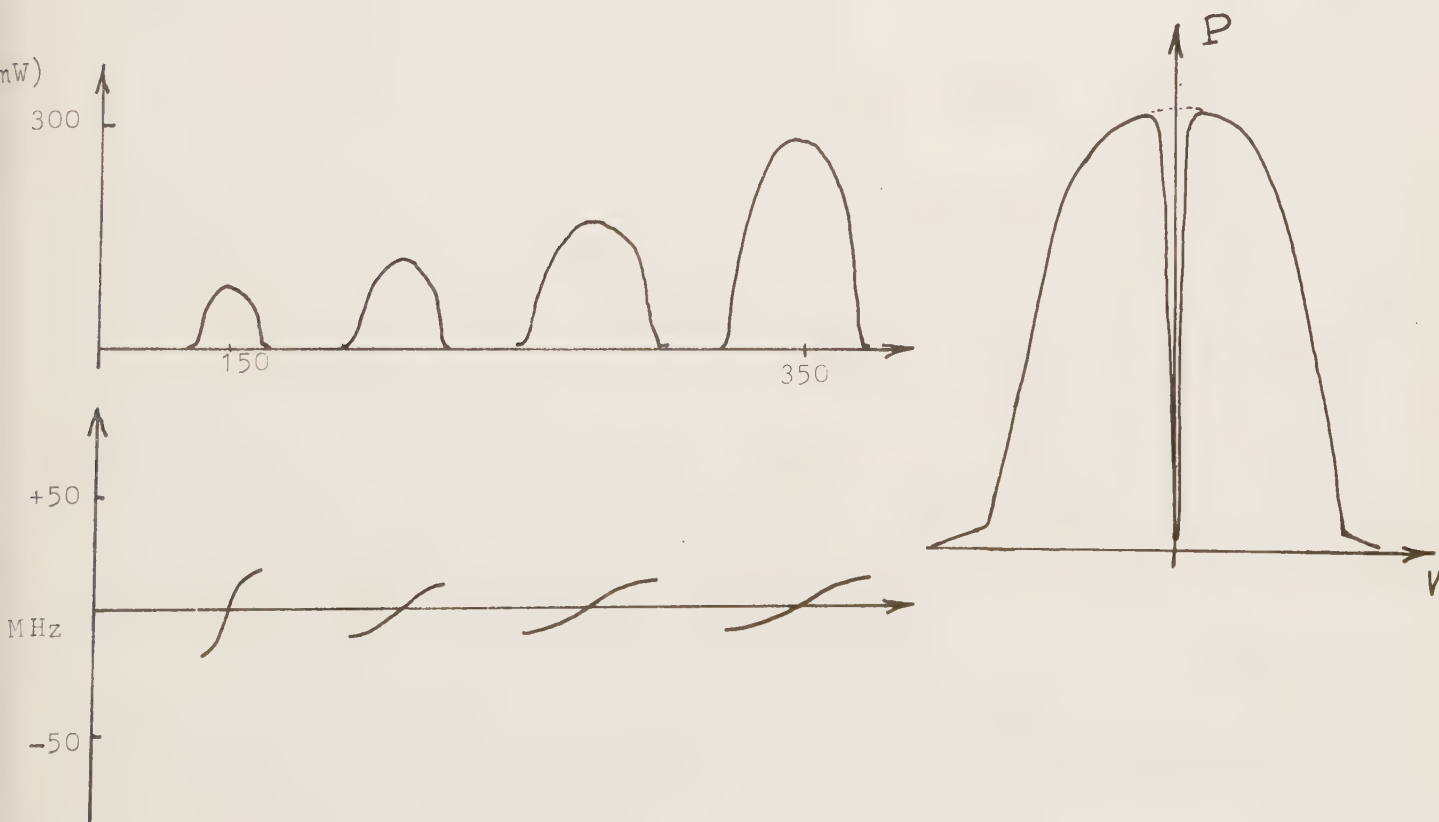


FIGURE 18 : Modes du klystron Reflex en fonction de la tension réflecteur et fréquences correspondantes.

"DIP" d'absorption de puissance par la cavité sur le mode du klystron.

III. 2. 1. Relation entre la puissance absorbée dans la cavité et le signal fourni par le cristal détecteur.

Soient p_2 et p_3 les puissances réfléchies par la charge 2 et la cavité ; à l'équilibre du pont, hors de la résonance, le cristal reçoit un signal d'amplitude nulle provenant de la différence des deux ondes :

$$\sqrt{p_3} - \sqrt{p_2} = 0$$

ces deux puissances p_2 et p_3 sont proportionnelles à la puissance incidente $p_1 = H_1^2$ provenant du klystron. A la résonance la cavité réfléchit un signal d'amplitude $\sqrt{p_3} + d(\sqrt{p_3})$ le cristal donnera alors un signal proportionnel à

$$d(\sqrt{p_3}) = \frac{dp_3}{2 \sqrt{p_3}}$$

Or dp_3 n'est rien d'autre que la puissance absorbée par l'échantillon

$$dp_3 = 2 \omega H_1^2 \chi''$$

et $\sqrt{p_3}$ est proportionnel à H_1

donc le signal détecté sera proportionnel à $Y = \chi'' H_1$ (18)

III. 2. 2. Relation entre le signal fourni par le cristal et le signal enregistré.

Le champ a été modulé à 100 kHz donc le signal fourni par le cristal est aussi affecté par le 100 kHz, ceci afin d'effectuer une détection synchrone. Ce procédé a pour conséquence de donner non pas directement la courbe de résonance (Lorentzienne en général) mais sa dérivée par rapport au champ statique H_0 . Le signal Y' enregistré sera donc à un certain coefficient de transfert près :

$$Y' = \frac{d(\chi'' H_1)}{d(H - H_0)} \quad (19)$$

$(H - H_0)$ étant l'écart en champ par rapport à la position centrale de résonance.

La figure 20 montre bien comment l'amplitude du signal arrivant au détecteur est proportionnelle à la pente de la courbe de résonance et comment la phase dépend du signe de cette pente.

III. 2. 3. Déphasage entre la modulation et le signal de R.P.E.

Le détecteur synchrone donne un signal A_2 proportionnel à l'amplitude de référence R et au signal incident A_1 , multiplié par le cosinus de l'angle de déphasage entre ces deux signaux :

$$A_2 = R A_1 \cos \theta$$

Un tel dispositif comporte un déphaseur qui permet d'agir sur θ de façon à obtenir un signal maximum : une rotation de 180° sur θ renversera la raie enregistrée tandis qu'une rotation de 90° l'annulera. θ dépend de l'électronique et du déphasage Φ entre la modulation $H_m \cos \omega_m t$ et le signal R.P.E. ; on montre^{[18][19]} que Φ dépend du temps de relaxation T_1 par :

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{\omega_m T_1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (20)$$

soit, loin de la saturation,

$$\operatorname{tg} \Phi \simeq \omega_m T_1$$

Ceci permet, d'une part de mesurer T_1 avec un déphaseur étalonné, dans le cas où T_1 est voisin de $\frac{1}{\omega_m} = 10^{-5}$ s ; d'autre part de s'assurer que le signal observé n'est pas composé de deux signaux superposés ayant des T_1 différents.

Dans ce dernier cas en effet il existe une position du déphaseur où θ est tel que les deux signaux sortent inversés l'un par rapport à l'autre (Fig. 21).

III. 3. Détermination des paramètres de résonances.

III. 3. 1. Le "facteur g".

Le facteur g relie la fréquence de résonance au champ magnétique

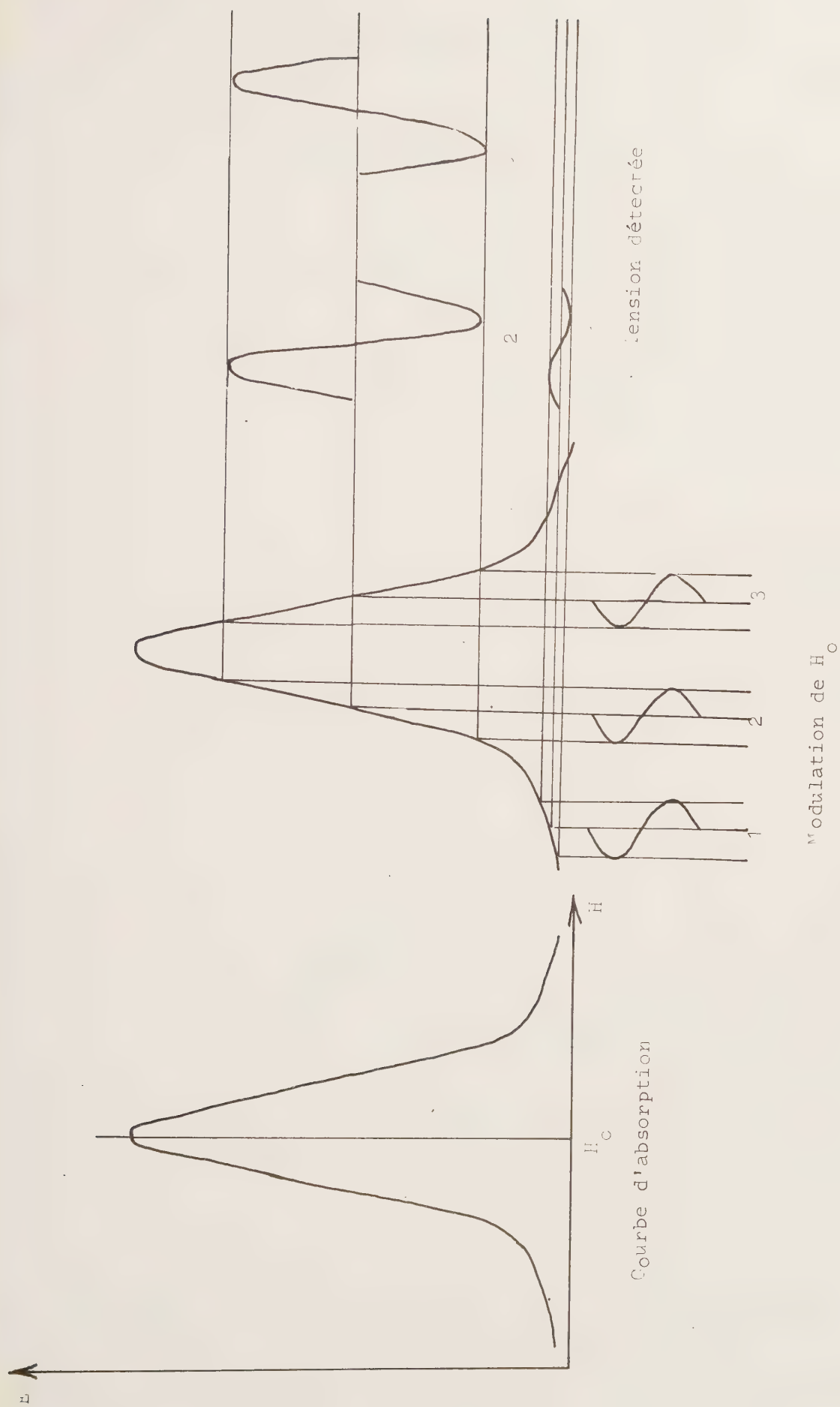


FIGURE 20 : Dérivation par la détection.

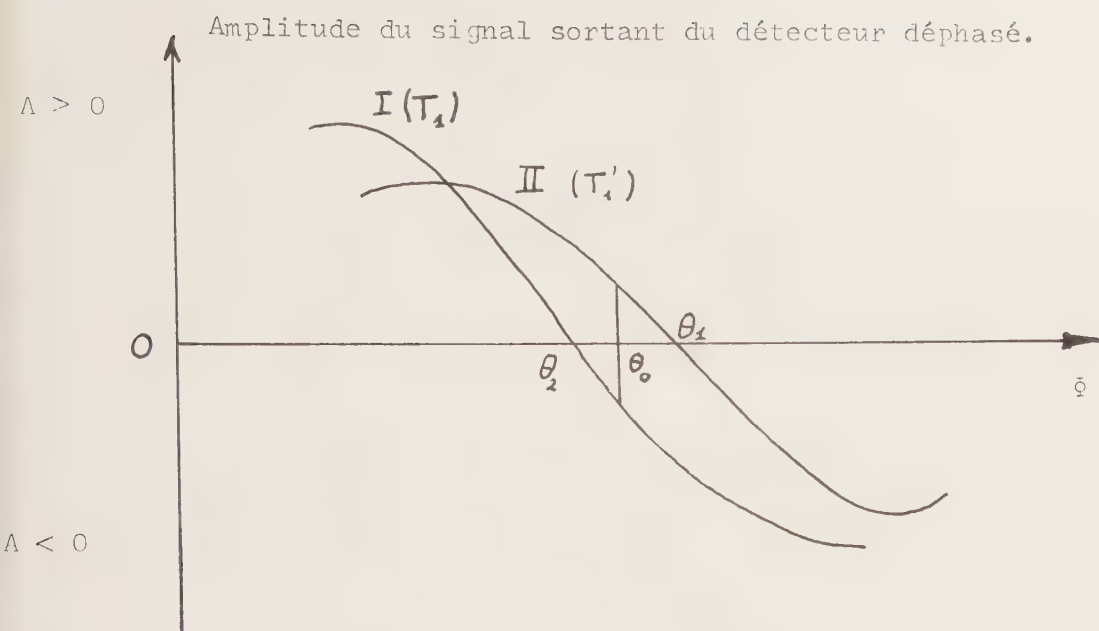


FIGURE 21 a : Variation de l'amplitude de deux signaux superposés mais de τ_1 différents en fonction du réglage Φ du déphaseur.

pour $\Phi = \theta_2$ seul le signal II est visible

$\Phi = \theta_1$ " " " " " "

$\Phi = \theta_0$ les deux signaux apparaissent simultanément
mais inversés.



FIGURE 21 b : Exemple de variation de la phase sur un échantillon d'oxyde de silicium en poudre amorphe.

appliqué grâce à la relation :

$$h \nu = g \beta \vec{H} \vec{S}$$

$\vec{S}$ désigne le "spin effectif" auquel participe le spin intrinsèque, mais aussi une composante orbitale qui rend compte du couplage spin-orbite.

Pratiquement g n'a jamais la valeur $g_0 = 2,002322$ qui correspond à l'électron libre : il est modifié par suite du couplage du moment orbital avec le champ et par le couplage $\vec{L}$, $\vec{S}$.

$$\text{On a } g = g_e + \Delta g .$$

Cette variation Δg du facteur g est appelée "g shift".

Pour une fréquence d'irradiation ν donnée, g exprime la position en champ magnétique de la résonance ; ainsi la résonance d'un échantillon ayant un shift Δg aura lieu pour une valeur du champ magnétique :

$$H = H_0 + \Delta H$$

telle que :

$$\frac{\Delta H}{H_0} = - \frac{\Delta g}{g_e} \quad (21)$$

Pratiquement on mesure les "g shift" grâce à des échantillons témoins dont le facteur g a été déterminé avec précision. C'est ainsi que nous avons pris comme référence le D P P H solide pour lequel nous avons retenu [20]

$$g_{\text{DPPH}} = 2,00354 \pm 10^{-5}$$

Mais cet étalon donne une raie relativement large ($\Delta H = 2,5$ G du même ordre que la raie de nos échantillons), aussi sommes nous passés par l'intermédiaire d'un deuxième échantillon référence, la parabenzosemiquinone en solution.

Les deux spectres se superposent et on déduit Δg_x de l'écart ΔH des centres des raies de résonance grâce à la relation :

$$\Delta g_x = \Delta g_o - g_e \frac{\Delta H}{H_o} \quad (22)$$

$$\Delta g_o = g_{\text{Benzo}} - g_e$$

$$H_o = 3400 \text{ G}$$

III. 3. 2. Détermination de T_2 .

Ayant étudié la position de la raie de résonance, nous allons montrer que sa largeur est reliée directement au temps de relaxation spin-spin T_2 .

Nous raisonnerons en termes de variations de fréquence $\Delta\omega$; la relation

$$H = \frac{\omega}{\gamma}$$

nous permettant d'effectuer en fin de calcul la conversion des variations de fréquence en variation de champ.

En utilisant les relations (12) et (19) on peut mettre le signal enregistré sous la forme :

$$Y' = \frac{d(\chi''H_1)}{d(\Delta\omega)} = \chi_o \omega_o \frac{H_1 T_2^3 (\Delta\omega)}{[1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]^2} \quad (23)$$

Les extréma de cette fonction seront obtenus en annulant sa dérivée :

$$Y'' = \frac{d^2(\chi''H_1)}{d^2(\Delta\omega)} = \chi_o \omega_o H_1 T_2^3 \frac{1 - 3(\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}{[1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]^4} = 0 \quad (24)$$

ce qui donne les abscisses des extréma (Fig. 22)

$$\Delta\omega_M = \pm \sqrt{\frac{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}{3 T_2^2}}$$

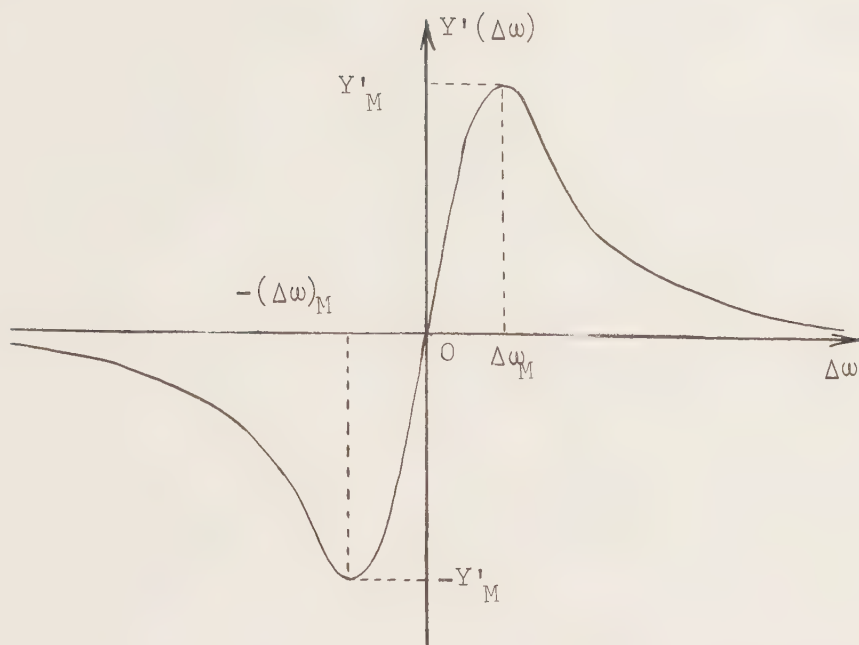


FIGURE 22 : Raie de résonance (balayage en fréquence)

La hauteur total du signal est $h = 2 Y'_M$

La largeur pic à pic est $L = 2(\Delta\omega)_M$

d'où l'expression de la largeur pic à pic en fonction du champ H_1

$$\Delta H = \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}{3 T_2^2}} \quad (25)$$

Soit, loin de la saturation ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$)^[17] :

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H} \approx \frac{1}{1,52 \times 10^{-7} \Delta H} \quad (26)$$

Si l'on exprime ΔH en Gauss et si l'on retient pour γ la valeur $1,76 \times 10^{-7} \text{ G}^{-1} \text{ s}^{-1}$, T_2 est alors exprimé en secondes.

Ajoutons que cette largeur pic à pic du signal dérivé diffère de la largeur à mi-hauteur du signal d'absorption par le facteur $\sqrt{3}$ pour une lorentzienne :

$$\Delta H_{pp} = \frac{\Delta H^{1/2}}{\sqrt{3}}$$

III. 3. 3. Détermination de T_1 par saturation^[3]

Nous avons vu dans les principes généraux que le signal se saturait si l'on augmentait la puissance hyperfréquence H_1^2 , Nous allons montrer maintenant que la hauteur du signal Y_M' passe par un maximum puis tend vers 0 quand H_1 croît (ceci dans le cas d'une raie homogène). La valeur de H_1 pour ce maximum nous permettra de déterminer T_1 . Le calcul précédent nous permet d'obtenir l'expression de la hauteur du signal en fonction du champ H_1 (Figure 24).

$$Y_M' (H_1) = \left[\frac{d(\chi'' H_1)}{d(\Delta\omega)} \right]_{\Delta\omega_M} = AT^2 \frac{H_1}{[1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]^{3/2}} \quad (27)$$

Puis en annulant la dérivée de $Y_M'(H_1)$ par rapport à H_1 , on trouve la position du maximum :

$$H_{1 \text{ max}} = \frac{1}{\sqrt{2 \gamma^2 T_1 T_2}}$$

$H_{1 \text{ max}}$ étant mesurable on peut donc calculer T_1 :

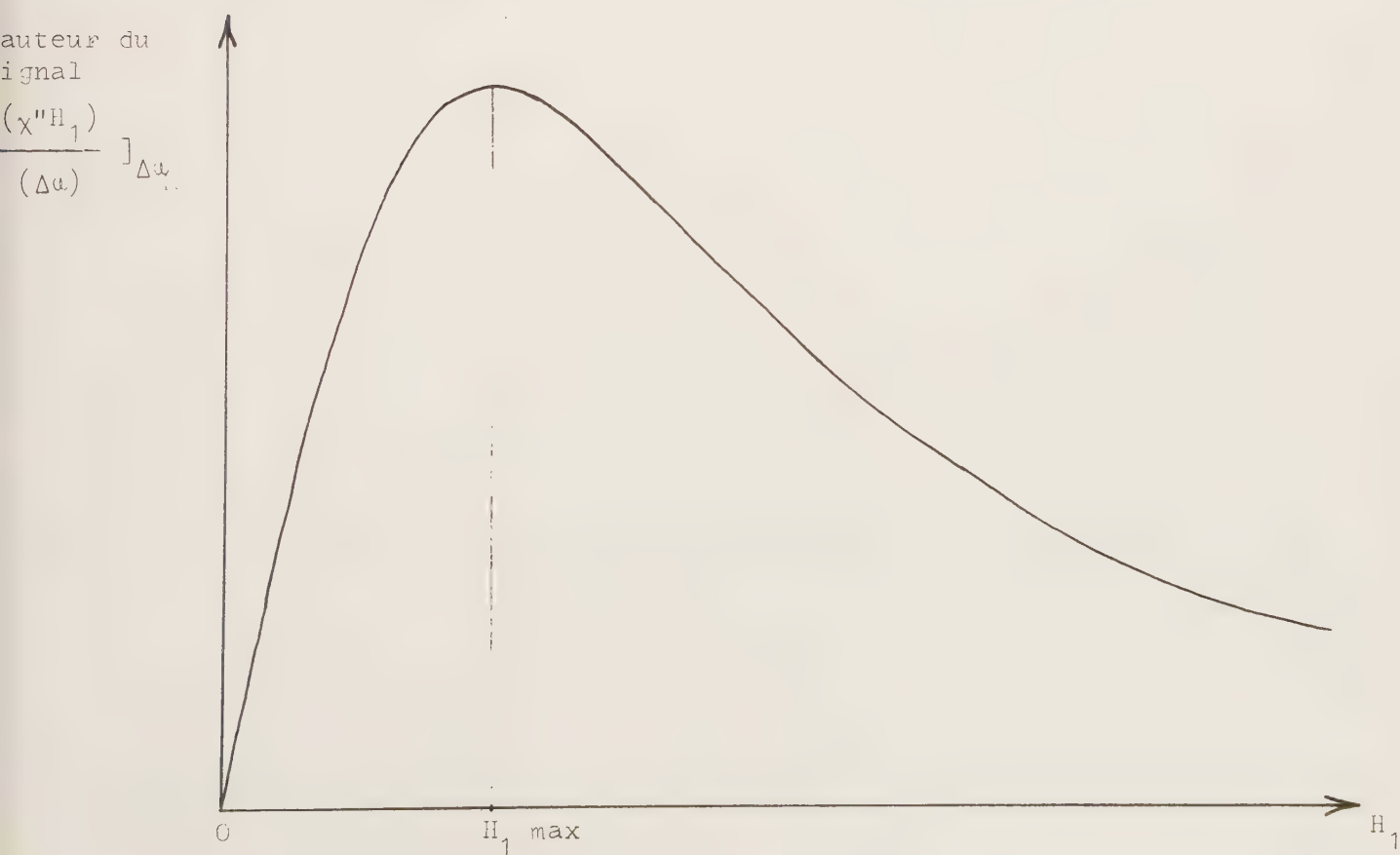
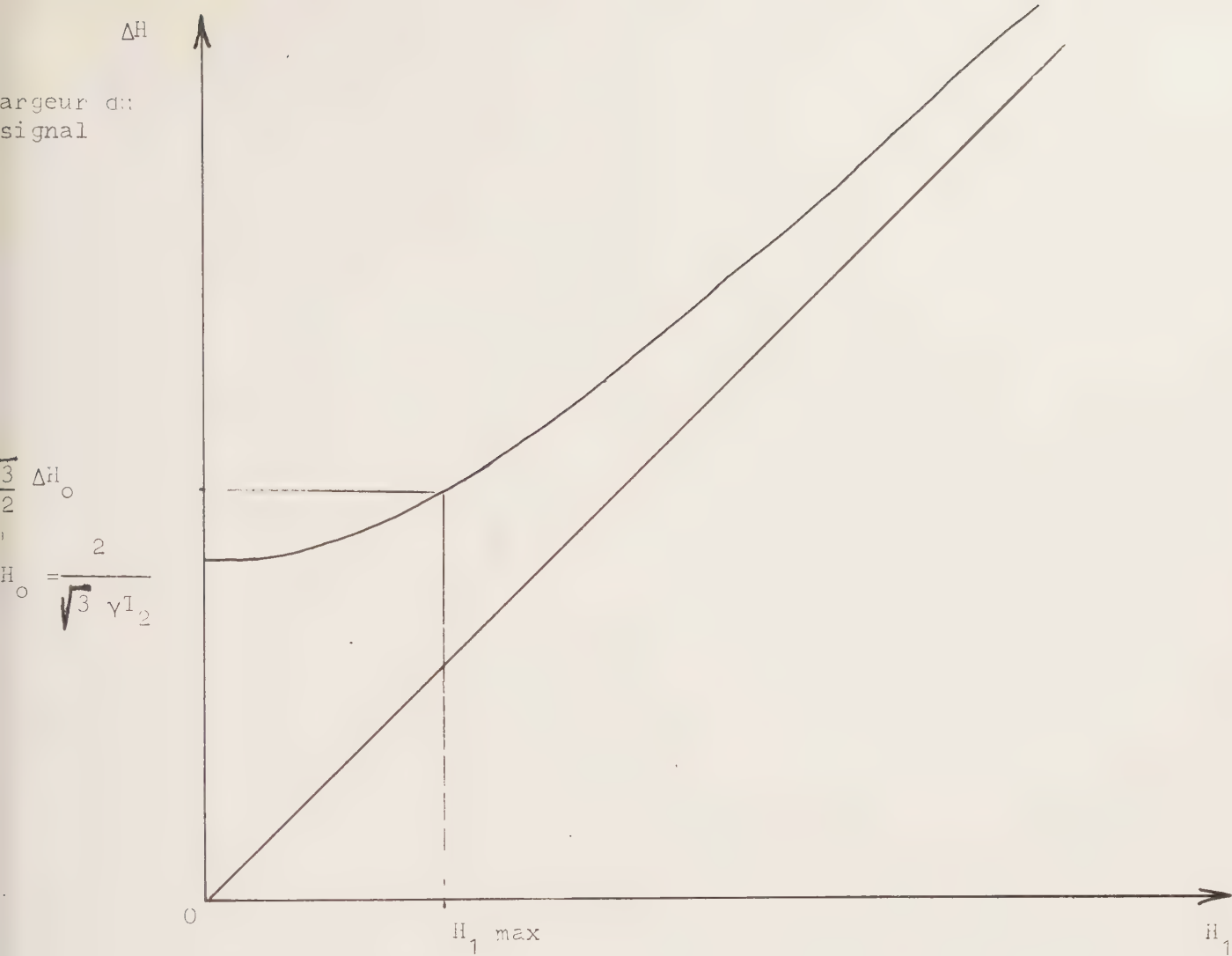
$$T_1 = \frac{1}{2 \gamma^2 H_{1 \text{ max}}^2 T_2} \quad (28)$$

Pour cette valeur de H_1 la largeur de raie ΔH est alors $\sqrt{\frac{3}{2}}$ fois plus forte que pour H_1 faible (c'est-à-dire loin de la saturation).

On effectue les mesures dans l'ordre suivant :

- Loin de la saturation c'est-à-dire avec la puissance du klystron atténuée au maximum, on mesure la largeur de raie ΔH pic à pic du signal et on en déduit T_2 à l'aide de la relation 26. (Courbe Fig. 25)
- Puis on augmente la puissance incidente en diminuant l'atténuation du klystron, jusqu'à obtenir le maximum de hauteur du signal, à ce moment on note H_1 et on en déduit T_1 par la relation (28).

Nous avons ainsi, pour divers T_2 , tracé la courbe de T_1 en fonction



FIGURES 23 - 24 : Largeur et hauteur pic à pic du signal en fonction de l'amplitude du champ magnétique hyperfréquence.

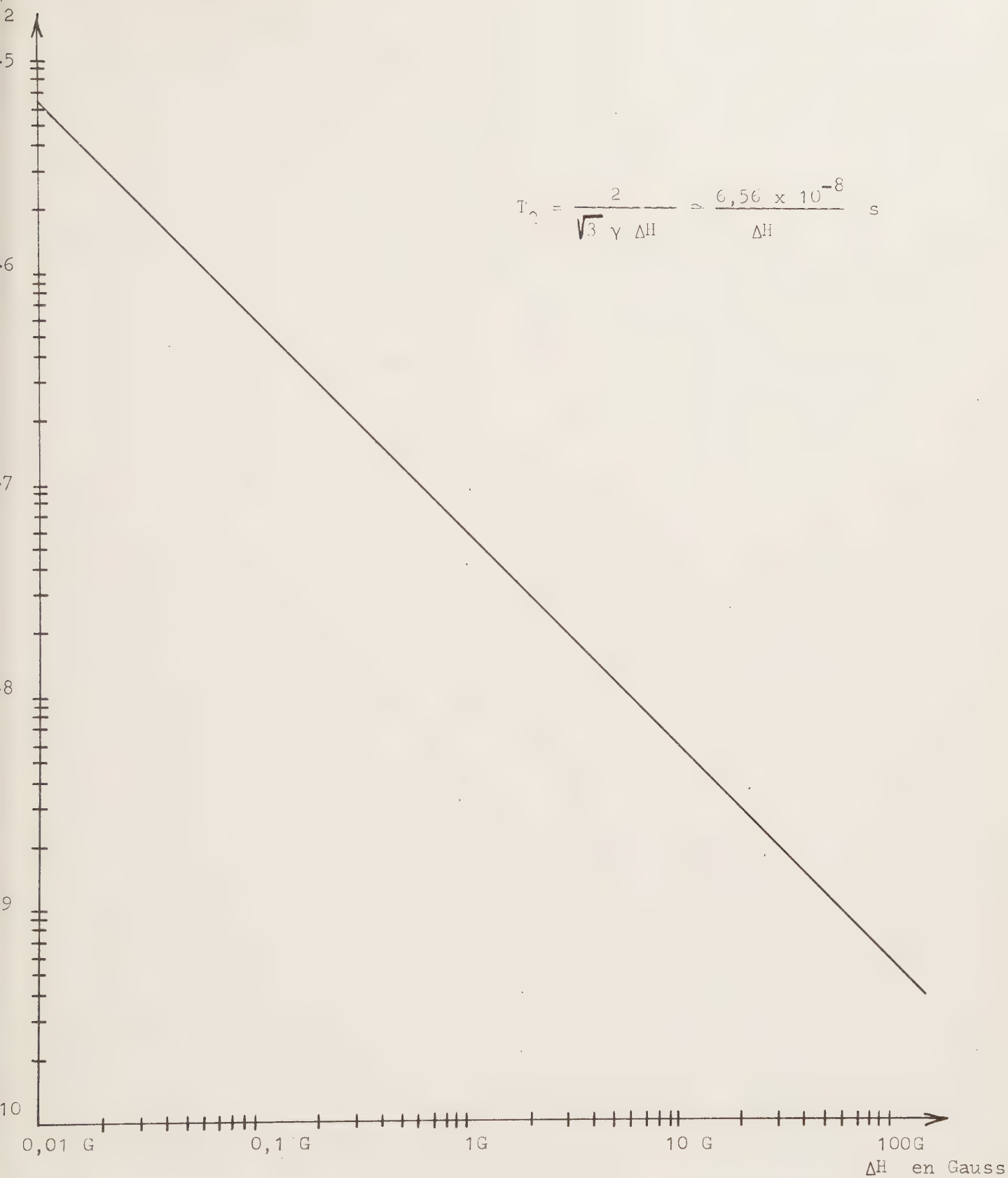


FIGURE 25 : Courbe donnant le temps de relaxation T_2 en fonction de la largeur de raie ΔH .

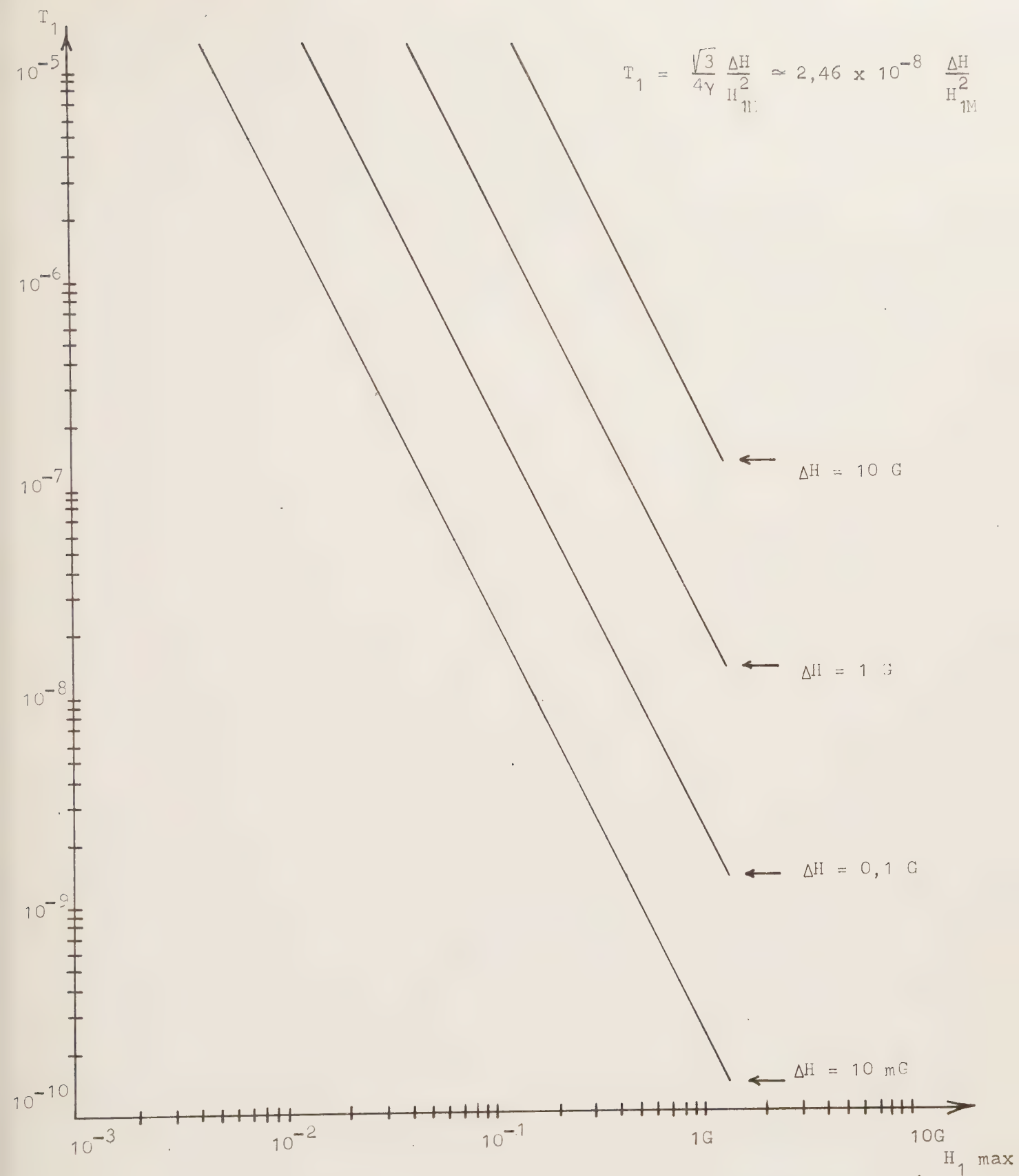


FIGURE 26 : Courbe donnant le temps de relaxation T_1 en fonction du champ H_1 , pour différentes largeurs de raies.

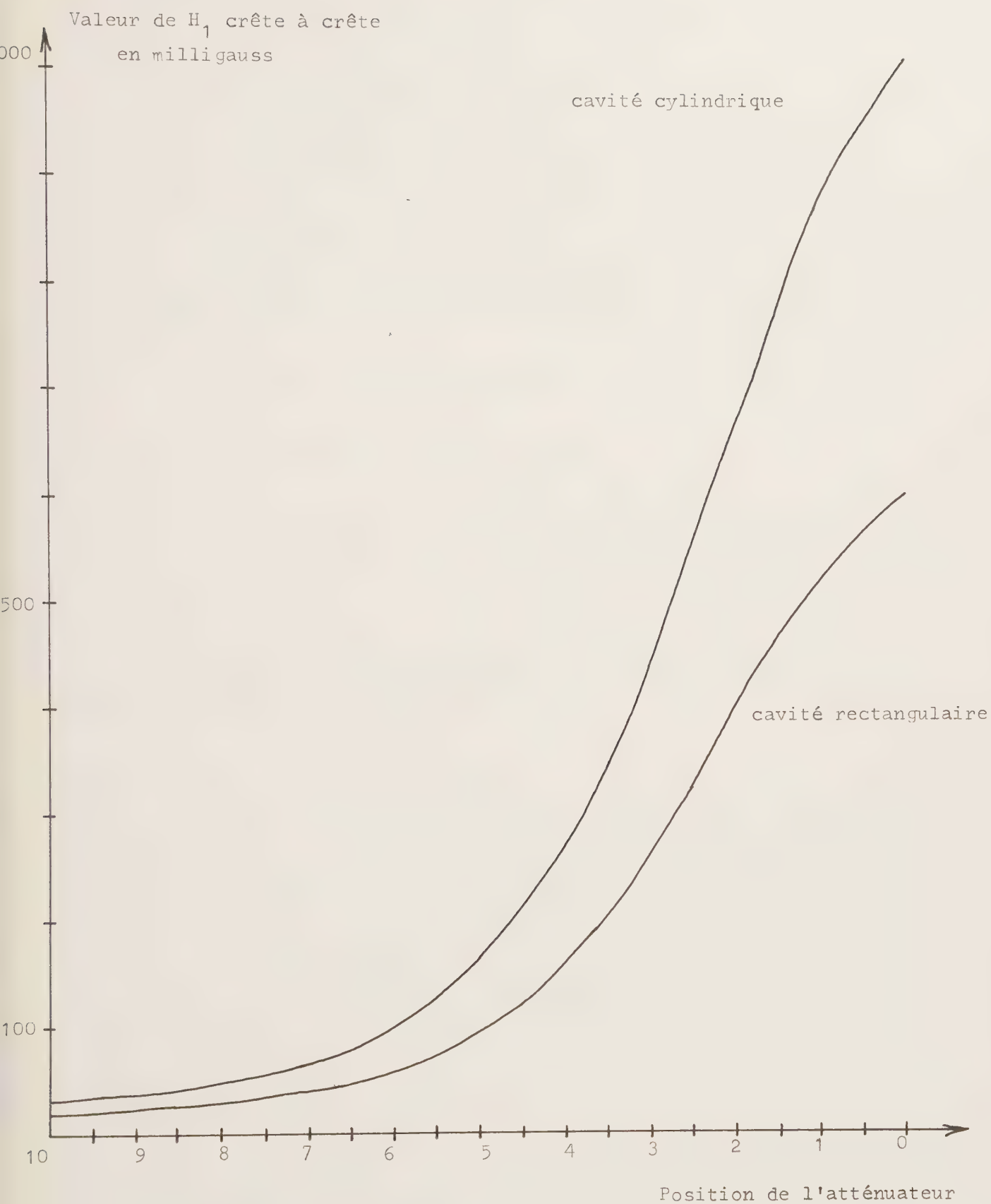


FIGURE 27 : Etalonnage du champ H_1 hyperfréquence en fonction de la position de l'atténuateur.

de $H_{1 \text{ max}}$ (courbe Fig. 26).

Cette méthode présente une difficulté du point de vue expérimental provenant du fait qu'on ne peut mesurer directement H_1 au niveau de l'échantillon : seule la puissance incidente p sur la cavité peut être connue à partir de la puissance nominale du klystron et de son atténuateur étalonné. Ayant p , il faut ensuite utiliser une formule approchée donnant le champ magnétique hyperfréquence dans la cavité. Le constructeur "Varian" donne ainsi pour la cavité cylindrique [20]

$$H_{1pp} = 2,6 \sqrt{p} \quad \text{en Gauss}$$

lorsque p est exprimé en Watt.

A l'aide de cette relation nous avons pu tracer la courbe donnant H_1 en fonction de l'atténuation affichée ("dial" de l'atténuateur). (courbe Fig. 27).

Rappelons que H_1 est l'amplitude du champ tournant ce qui correspond à la valeur crête à crête du champ alternatif produit dans la cavité.

Notons que nous ne pourrions mesurer les temps de relaxation spin réseau T_1 très courts par manque de puissance du klystron (la puissance nominale du klystron est de 300 mW). C'est ainsi que pour un signal de 1 Gauss de largeur de raie ($T_2 = 5 \times 10^{-8}$ s), on ne peut mesurer T_1 que s'il est supérieur à 10^{-8} s. Or à la température ambiante, les temps de relaxation T_1 sont souvent inférieurs à 10^{-8} s, aussi faut-il alors opérer à basse température afin d'augmenter le temps de relaxation T_1 .

III. 3. 4. Forme des raies.

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'exposer certaines méthodes permettant d'analyser de façon précise la forme des raies. Cette analyse est nécessaire lorsqu'on désire s'assurer que le signal observé est associé à un phénomène unique.

a) Analyse de la forme du signal de résonance.

En règle générale nous avons vu qu'une raie de résonance R.P.E. est dérivée d'une lorentzienne, aussi la première observation consiste-t-elle à s'assurer que la courbe est effectivement lorentzienne, pour cela il est commode de chiffrer l'écart de la raie observée par rapport à cette forme.

A cet effet nous utilisons les paramètres N_3 , N_6 et R définis par Mme Taupin^[18].

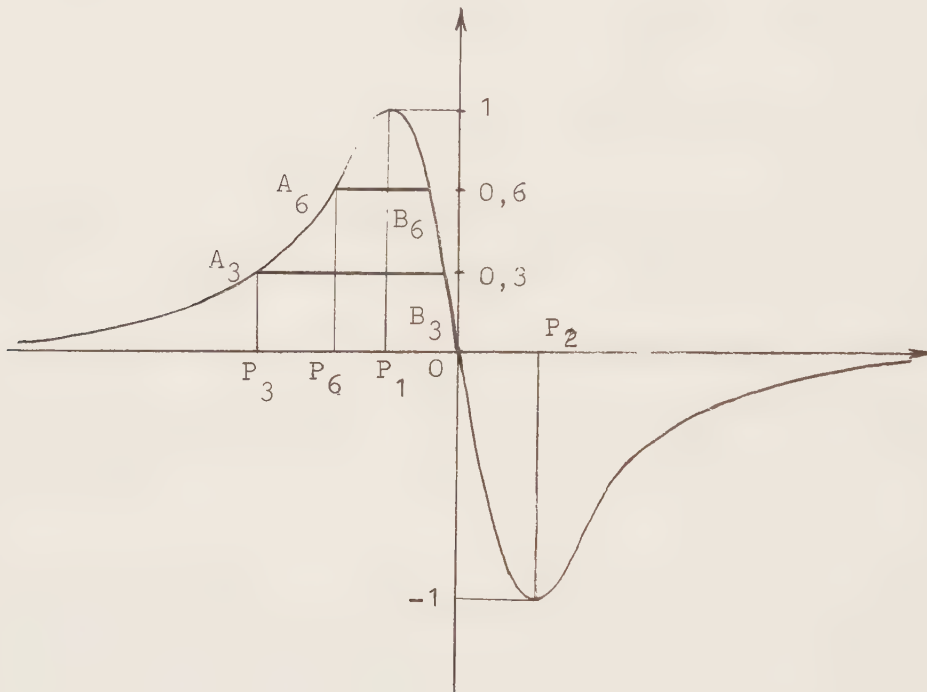


FIGURE 28 : Les paramètres permettant de définir la forme des raies et les valeurs correspondant à une courbe de Lorentz et à une courbe de Gauss.

$\Delta H = P_1 P_2$	$N_6 = \frac{A_6 B_6}{P_1 P_2}$	$N_6 = 0,8$ pour lorentzienne
		$N_6 = 0,65$ pour gaussienne
	$N_3 = \frac{A_3 B_3}{P_1 P_2}$	$N_3 = 1,4$ lorentzienne
		$N_3 = 1$ gaussienne
	$R = \frac{OP_3}{OP_6}$	$R = 1,5$ lorentzienne
		$R = 1,3$ gaussienne

Par ailleurs lors d'une mesure il est nécessaire d'éviter les distorsions expérimentales :

- Une surmodulation dans la détection élargit la raie (pour l'éviter il suffit d'utiliser un champ H_m de modulation inférieur ou égal au dixième de la largeur de raie).
- Un passage trop rapide ou un filtre trop grand rend dissymétrique le spectre.
- Une puissance hyperfréquence trop élevée sature la raie et de ce fait l'élargit.

(Il est donc facile de porter remède à ce type de distorsion).

b) Séparation des raies composant un signal.

Séparation par saturation.

Il peut arriver que le signal obtenu soit dû à la superposition de deux raies ayant des facteurs g voisins, pour les séparer une méthode consiste à faire varier la puissance hyperfréquence, jusqu'à ce que l'une des raies soit saturée ; la méthode est possible car les deux signaux ont souvent des T_1 très différents. C'est ce qui se produit pour le centre F et les colloïdes (les deux signaux étant même dans ce cas difficiles à enregistrer simultanément).

Séparation par la détection synchrone.

On peut aussi avoir un signal composé de deux raies ayant le même facteur g et des T_1 très voisins, on obtient alors une raie unique mais non lorentzienne ; c'est le cas d'un échantillon contenant des colloïdes de tailles différentes. On peut alors utiliser la phase de la détection synchrone pour séparer deux signaux de ce type. En faisant varier celle-ci on annulera successivement les deux signaux (voir III. 2. 3. de ce chapitre).

c) Elargissement inhomogène.

Enfin la raie peut avoir une forme gaussienne à cause du mécanisme d'élargissement inhomogène étudié par Portis^[21b]. Cette situation se rencontre lorsque les différents spins ne résonnent pas tous

en même temps par suite de présence d'une structure hyperfine non résolue.

Le centre F présente ainsi un élargissement inhomogène, lorsque l'observation se fait suivant une direction autre que l'axe [111] du cristal.

La caractérisation de l'élargissement inhomogène se fait à partir de la courbe de saturation de l'absorption : la hauteur du signal d'absorption $\chi'' H_1$, au lieu de décroître pour tendre vers 0 après le point de saturation ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \approx 1$) reste au contraire égale à la valeur atteinte. La figure 29 a) permet la comparaison des deux types de courbes.

Portis a en effet montré que dans la cas de raie homogène $\chi''(\omega_0) H_1$ variait en fonction de H_1 suivant la loi

$$\frac{C H_1}{1 + (C H_1)^2}$$

soit une décroissance asymptotique vers 0 en $\frac{1}{H_1}$ tandis que pour une raie inhomogène la variation était du type $\frac{C H_1}{\sqrt{1 + C H_1^2}}$

Pour la hauteur du "signal dérivé", d'après la relation (27) la variation en H_1 sera du type

$$\frac{C H_1}{[1 + C H_1^2]^{3/2}}$$

pour une raie homogène, soit une décroissance asymptotique vers 0 en $\frac{1}{H_1^2}$ tandis que pour une raie inhomogène la variation en H_1 sera

$$\frac{C H_1}{1 + C H_1^2}$$

soit une décroissance asymptotique vers 0 en $\frac{1}{H_1}$ (Figure 29 b).

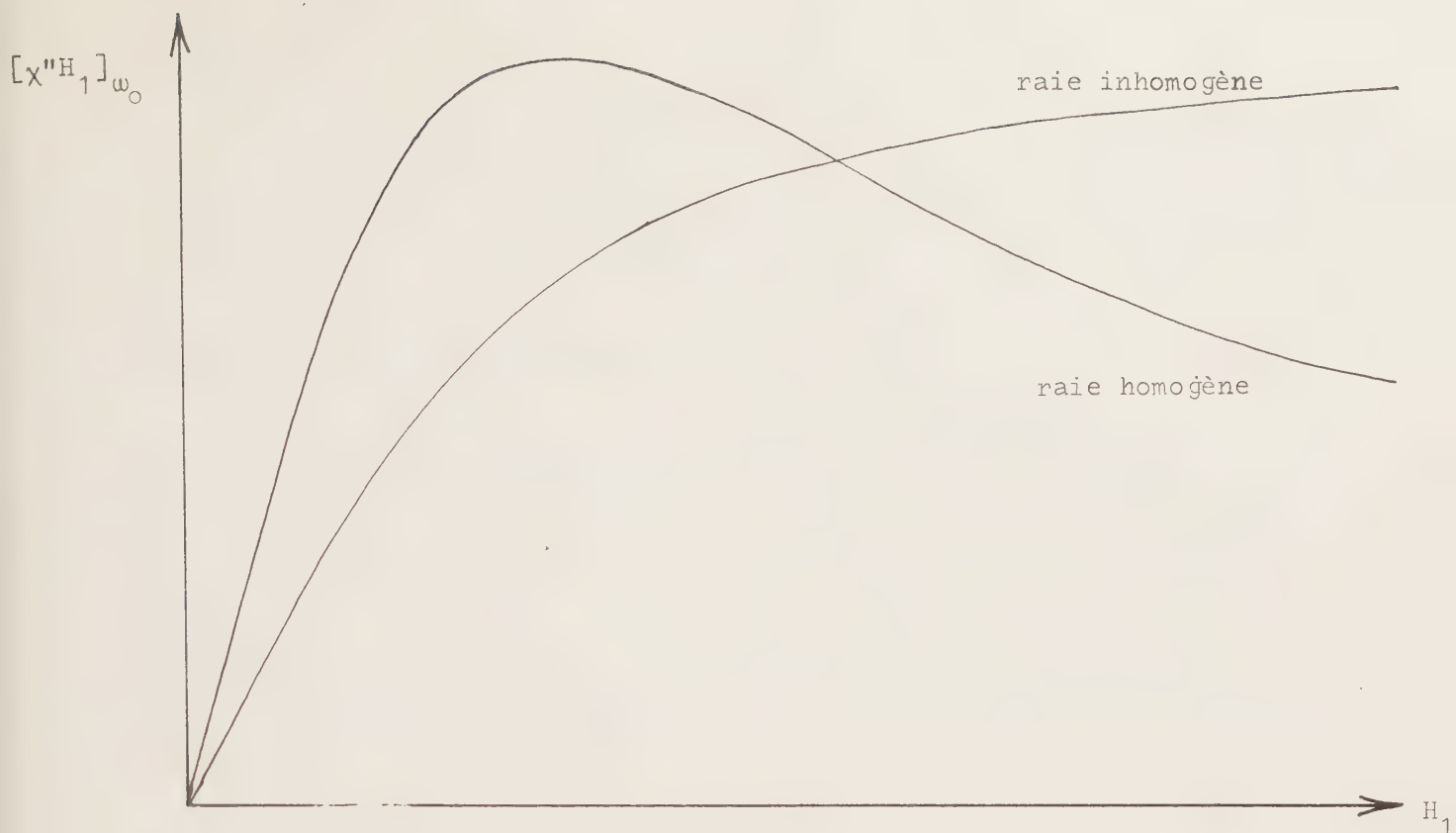


FIGURE 29 a : Saturation de la hauteur du signal d'absorption d'après Portis^[21]

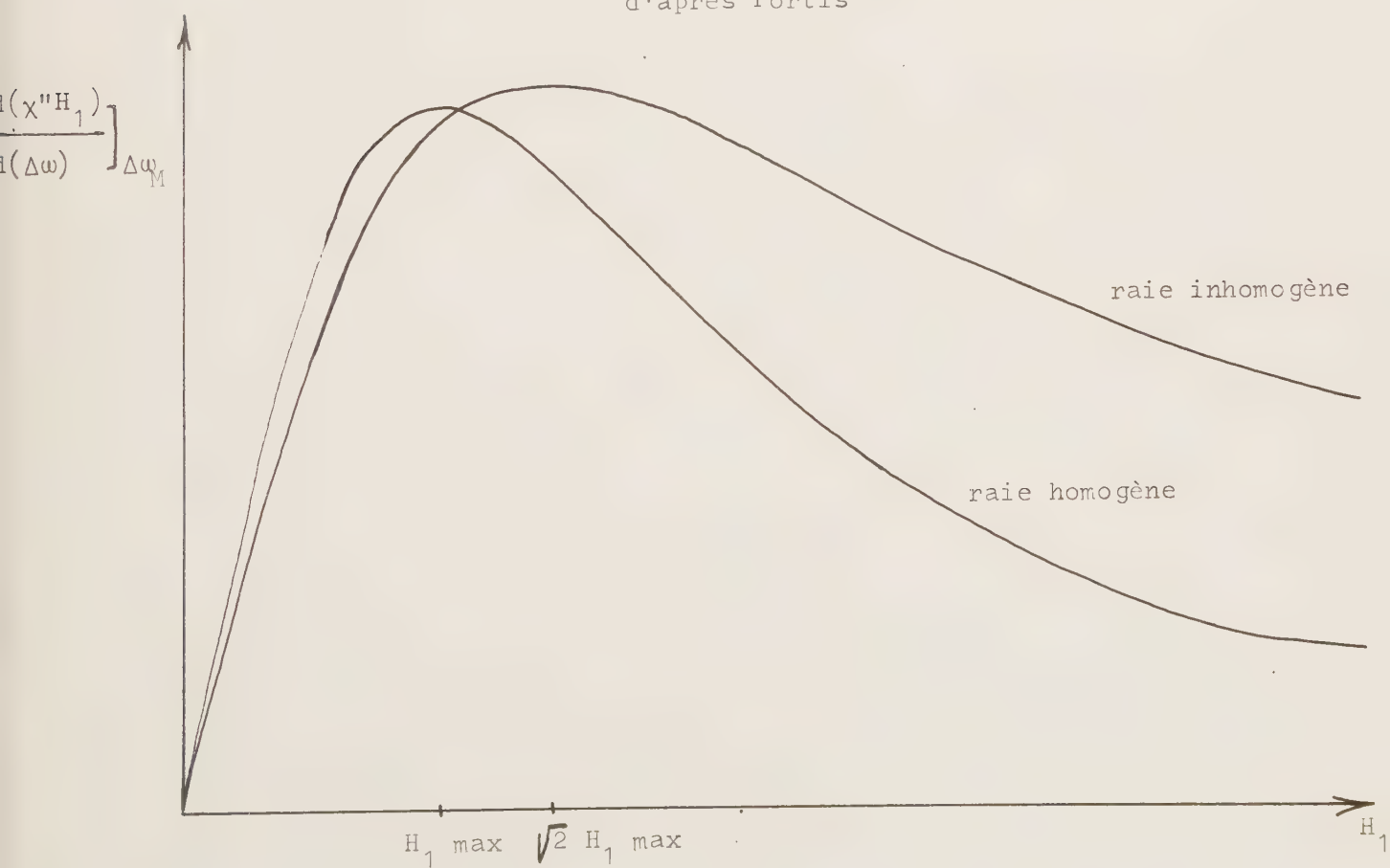


FIGURE 29 b : Saturation de la hauteur du signal de R.P.E.

En résumé, la distinction entre une raie homogène et une raie inhomogène se fera par l'observation de la hauteur du signal enregistré qui décroît plus rapidement dans le premier cas lorsque l'on augmente la puissance hyperfréquence.

III. 3. 5. Mesure de χ et du nombre de spins.

Les mesures de la susceptibilité paramagnétique électronique χ'' , et du nombre de spins résonnants, se font par évaluation de l'aire sous la courbe d'absorption. Il s'agit donc en premier lieu d'évaluer cette aire, ce qui nécessite une double intégration puisque nous n'enregistrons que le signal dérivé ; pour cela on peut soit utiliser la méthode des moments^[3], soit considérer que l'aire cherchée est proportionnelle à $h (\Delta H)^2$.

h et ΔH étant respectivement la hauteur et la largeur pic à pic du signal dérivé. Mais cette relation n'est valable que si la raie est lorentzienne ou gaussienne.

Pour notre part nous nous intéressons à χ non pas pour le comparer aux résultats obtenus par des mesures statiques^{[22] à [24]}, mais pour distinguer le paramagnétisme des électrons de valence qui suivent la loi de Curie

$$\chi = N \frac{\gamma^2 h^2 S(S+1)}{3 K T}$$

du paramagnétisme des électrons de conduction qui suivent la loi de Pauli

$$\chi = 2 \beta^2 \frac{m k_o}{2 \pi^2 h^2}$$

En effet si l'on observe simultanément en fonction de la température un étalon paramagnétique (du sulfate de cuivre hydraté $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et un échantillon contenant des colloïdes métalliques, on constate que l'aire sous la courbe d'absorption de la raie du sulfate de cuivre varie en $1/T$, alors que celle de la raie du colloïde reste constante. Ceci fournit donc une justification de la composition métallique des colloïdes.

Pour mesurer le nombre de spins on opère par comparaison avec une référence^[22]et ^[25], pour cela il faut maintenir fixe le plus grand nombre de paramètres expérimentaux. Pour l'appareillage la meilleure précision sera obtenue si l'on peut maintenir fixe, le coefficient de qualité et la fréquence de la cavité, l'amplitude de la modulation et du champ hyperfréquence, la vitesse de balayage et le gain de l'électronique, pour les deux échantillons. L'étalon sera choisi de façon à ce que son volume et sa forme, sa constante diélectrique et son nombre de spin, soient aussi voisins que possible de ceux de l'échantillon.

C H A P I T R E I I I

MISE EN EVIDENCE DU LITHIUM PAR LA FUSION

L'évolution de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température ayant montré que le signal de résonance était dû à un défaut métallique, il nous a semblé intéressant, pour justifier la présence des colloïdes de lithium, de suivre l'évolution du signal au passage par la fusion du lithium. Ceci est possible car le lithium fond à une température de 179°C très inférieure à la température de fusion du cristal de fluorure de lithium (842°C) et inférieure également à la température où un recuit détruit les colloïdes (650°C).

I. ETUDE DU TEMPS DE RELAXATION A LA FUSION.

Parmi tous les phénomènes de relaxation qui déterminent T_1 , considérons la relaxation par échange de phonons avec le réseau associé à un temps de relaxation T_{SL} . Comme la diffusion des phonons est totalement différente dans le cristal et dans le liquide il faut s'attendre à une variation brusque de T_{SL} au moment de la fusion ; on peut en effet prévoir une discontinuité très semblable à celle que subit la résistivité qui dépend du même processus phononique.

En partant de cette idée Devine et Dupree^[26] ont effectué des calculs du temps de relaxation à l'état liquide et à l'état solide près du point de fusion et ils ont cherché sur le sodium une confirmation expérimentale de leurs résultats. Ces auteurs ont effectivement constaté que la largeur de raie de résonance ΔH du sodium massif croît brutalement de 50 % au moment de la fusion. Cette discontinuité de la largeur de raie ΔH traduit un saut du temps de relaxation T_2 puisque T_2 est inversement proportionnel à ΔH :

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H} \quad (1)$$

T_2 par définition dépend des interactions spins-spins (T_{SS}) mais dans les métaux il dépend aussi de tous les phénomènes qui rentrent dans T_1 ; on écrit donc^[28]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{SS}} + \frac{1}{T_1} \quad (2)$$

Pour les métaux alcalins les interactions spins-spins qui déterminent T_{SS} sont faibles à cause de la vitesse élevée des électrons ; T_{SS} sera long et $1/T_{SS}$ négligeable devant $1/T_1$ ^{[28][23]}.

Le temps de relaxation T_1 peut quant à lui, être décomposé en plusieurs termes associés à différents phénomènes^{[28][29]}

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_{SL}} + \frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_N} + \frac{1}{T_I} + \frac{1}{T_S} \quad (3)$$

T_{SL} est le temps de relaxation du processus phononique

T_e est le temps de relaxation dû à l'interaction entre électrons

T_N est le temps de relaxation dû à l'interaction avec les spins nucléaires

T_I est le temps de relaxation dû au choc des électrons sur les impuretés

T_S est le temps de relaxation dû au choc des électrons sur la surface.

Nous pouvons ici négliger T_e , T_N et T_I devant T_{SL} et T_S et nous avons simplement :

$$\frac{\sqrt{3} \gamma \Delta H}{2} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{SL}} + \frac{1}{T_S} \quad (4)$$

Nous pouvons alors distinguer deux cas suivant les valeurs respectives de T_{SL} et T_S .

1) L'échantillon est massif, c'est le cas étudié par Devine et Duprée sur le sodium^[26] et le potassium^[27]. On a alors

$$T_2 = T_1 = T_{SL}$$

et lors du passage à la fusion la largeur de raie du signal, reliée à T_2 , se comporte comme la résistivité ; pour le sodium elle passe en effet de 9,5 Gauss dans l'état solide à 14 Gauss dans l'état liquide.

2) L'échantillon peut se présenter sous la forme de fines particules (de diamètre inférieur à $0,1 \mu$) en suspension dans l'huile (ce cas est celui qui a été étudié par Petinov et ses coll.^{[30][31]}), ou bien l'échantillon peut posséder des colloïdes métalliques (c'est le cas étudié par Mme C. Taupin^[18] et par Shvarts et ses coll.^{[32][33]}). Dans ces deux cas la largeur de raie est d'autant plus contrôlée par le phénomène de surface que la taille de la particule est plus petite. Nous montrerons en effet dans le chapitre suivant que T_s est proportionnel à la taille d ; en conséquence plus cette taille d est petite plus la relaxation par choc sur la surface est importante pour devenir prépondérante pour de très petites particules. Sur le signal de résonance des colloïdes il faut donc s'attendre à observer à la fusion une discontinuité de la largeur de raie inférieure à celle observée dans le métal massif ; les expériences de Mme Taupin sur les colloïdes de Lithium dans le fluorure de lithium montrent en effet un saut de la largeur de raie de l'ordre de 20 % à la fusion. Ajoutons que pour obtenir un tel résultat sur les colloïdes, il est nécessaire de faire grossir les cristallites au maximum par un recuit ; l'optimum est réalisé pour un recuit à 500°C .

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II. 1. Mesure de T_1 à partir de la largeur de raie.

Les doses d'irradiations que nous avons utilisées (10^{16} ions/cm²) ne permettent pas d'obtenir directement des tailles importantes, aussi est-il nécessaire de faire grossir les colloïdes au moyen de recuits. Néanmoins même en ayant recours à cette technique il ne nous a pas été possible jusqu'à présent d'étudier des cristallites d'aussi grosse

taille que ceux obtenus par Mme Taupin ; nos échantillons présentent en effet une largeur de raie minimum de 0,75 Gauss au lieu de 0,5 Gauss, ces deux valeurs étant obtenues après recuit à 500°C.

Comme la largeur de raie est inversement proportionnelle à la taille (voir chapitre suivant) on en conclut que nos tailles sont plus petites (environ 50 %) ; il n'est donc pas étonnant que la discontinuité que nous obtenons sur la largeur de raie au moment de la fusion ne soit que de 10 % (au lieu de 20 %), car le temps de relaxation de surface prépondérant pour les petites tailles masque le phénomène de relaxation spin-réseau (T_{SL}).

Nous donnons sur la figure 30 l'évolution, au passage à la fusion, de la hauteur h , de la largeur ΔH et de l'intensité ($I = h(\Delta H)^2$) du signal en fonction de la température. La discontinuité sur la largeur de raie s'étale sur quelque dix degrés centigrades.

Deux justifications peuvent être données pour expliquer cette particularité, la première est relative aux difficultés expérimentales.

Il convient de remarquer qu'il est difficile d'obtenir une température homogène et stable au niveau de l'échantillon : le cristal de 100 mm³ posé sur un porte échantillon est baigné par un courant d'azote qui passe d'abord sur une résistance chauffante puis sur une thermistance, qui régule la tension de chauffage de la résistance. L'ensemble est enfin placé dans un tube "Dewar" double enveloppe qui traverse la cavité résonnante (Fig. 31). Il s'en suit un certain nombre d'inconvénients :

- Il existe un gradient de température longitudinal suivant l'axe d'écoulement (l'azote se refroidit d'un degré tout les 2 cm), aussi la température est-elle plus faible sur l'échantillon que sur la thermistance ; ceci provoquant une translation d'échelle de lecture dont il nous sera facile de tenir compte.

- Il existe en outre un gradient de température radial : malgré la double enveloppe le gaz se refroidit essentiellement par contact avec le verre, d'où la nécessité de bien centrer au même endroit le porte échantillon et d'éviter les turbulences.

Une autre explication peut être trouvée en analysant le phénomène de fusion : on peut en effet penser que la température de fusion

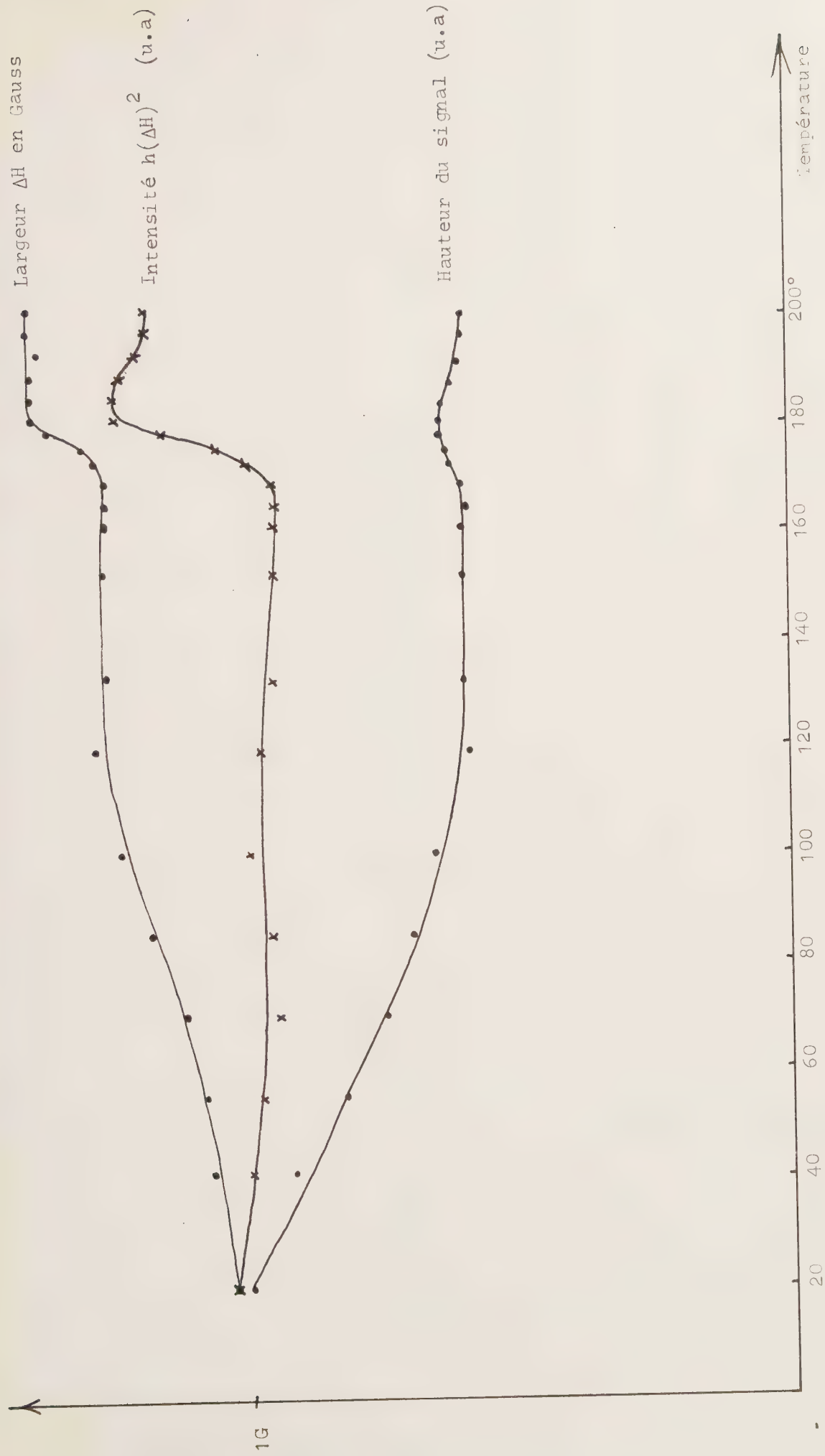


FIGURE 30 : Expérience de fusion. Evolution du signal en fonction de la température de mesure.

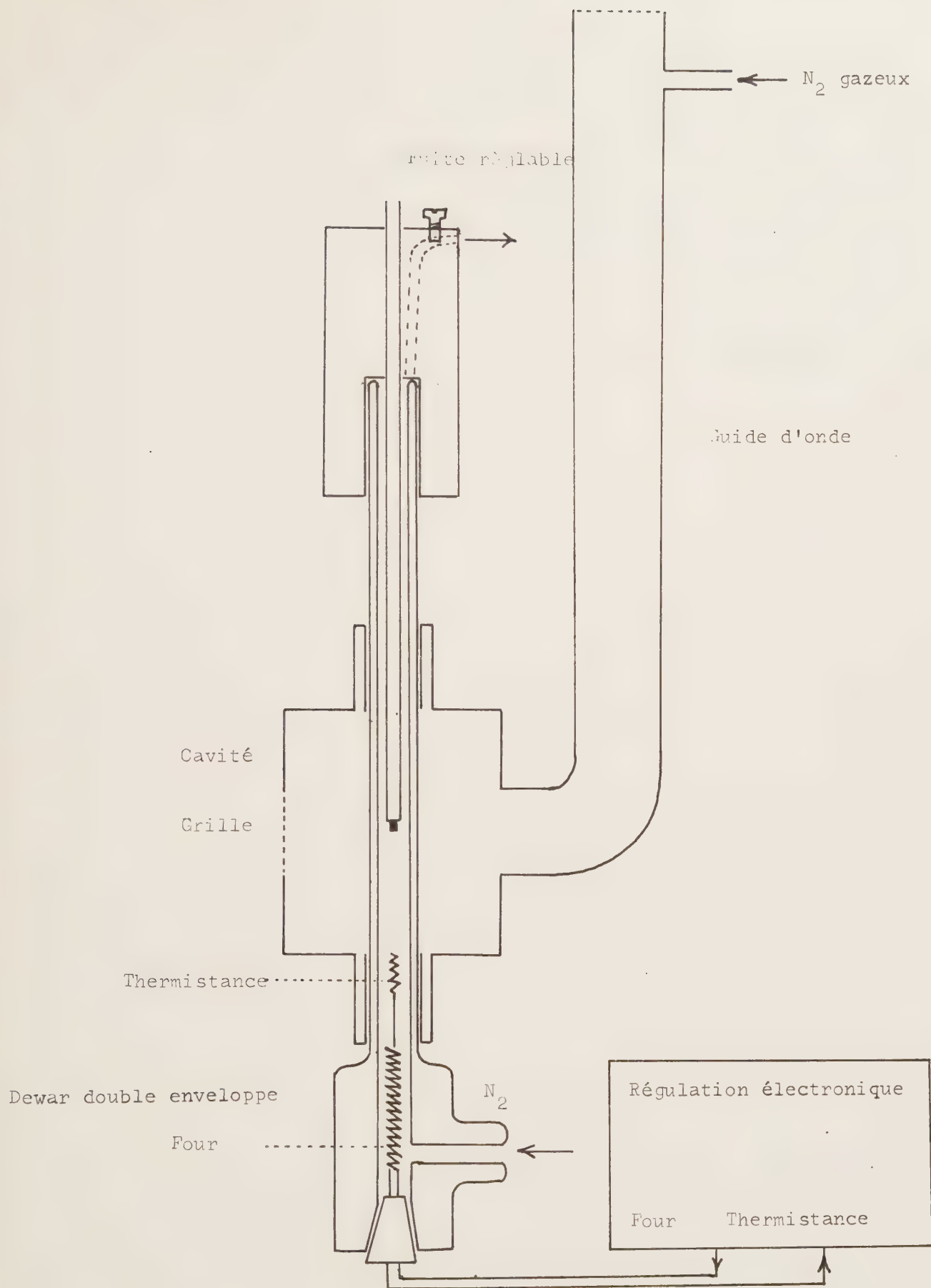


FIGURE 31 : Appareillage à température variable.

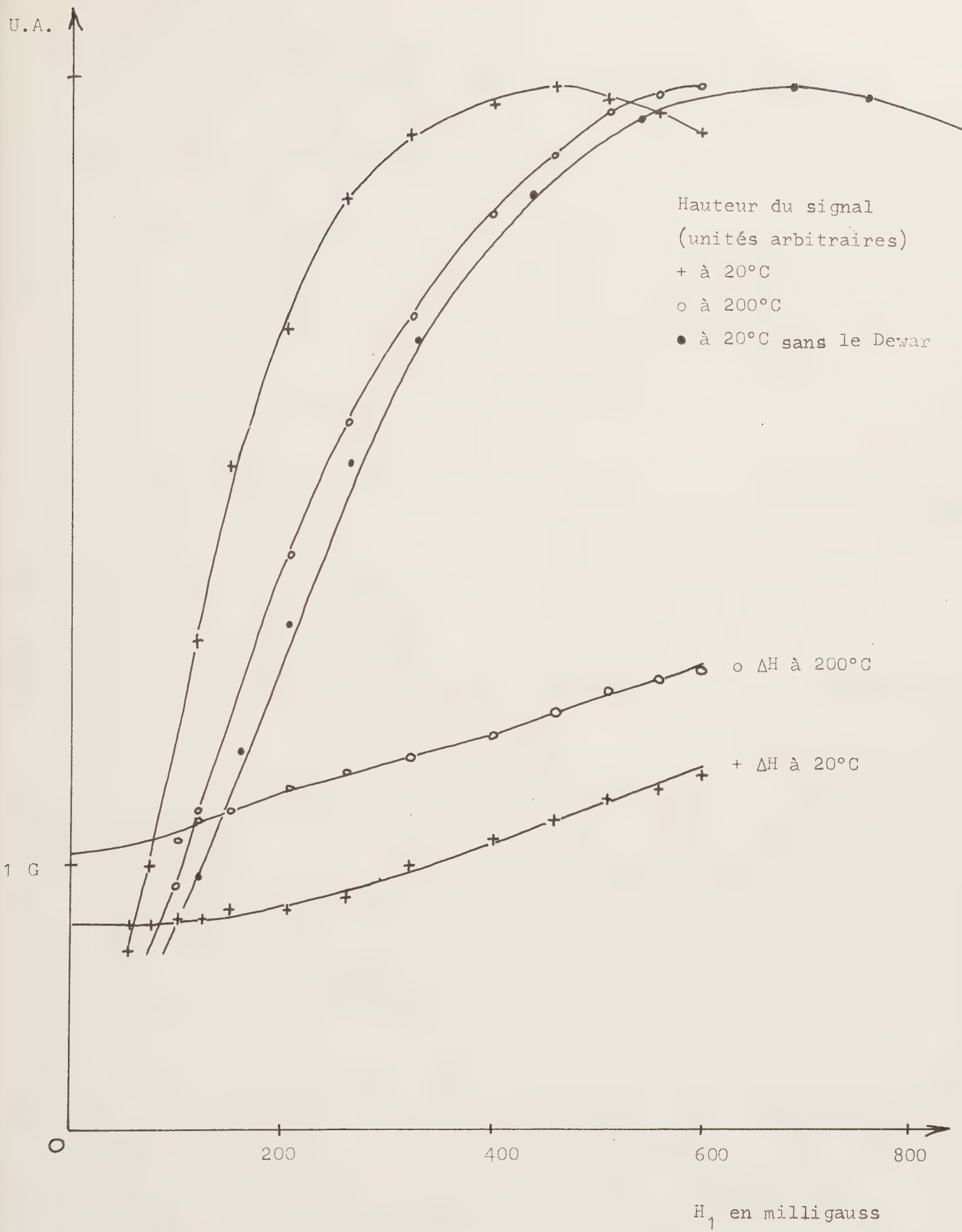


FIGURE 32 : Courbes de saturation à 20°C et 200°C.

d'une petite particule dépend dans une certaine mesure de sa forme et de sa taille, d'où une dispersion physique des points de fusion.

II. 2. Mesure directe de T_1 par saturation.

Nous avons fait varier le champ hyperfréquence H_1 de façon à tracer les courbes de saturation de la hauteur et de la largeur du signal, (courbes Fig. 32) une première fois à température ambiante, puis une seconde fois à 200°C. Ces deux expériences faites dans les mêmes conditions nous donnent le temps de relaxation T_1 dans le liquide et dans le solide (Tableau II ci-dessous).

TABLEAU II

	H_1 max	ΔH	T_1 par saturation	$T_1 \approx T_2$ par la largeur de raie
Colloïde solide à 20°C	460 mG	0,8 G	$9,3 \times 10^{-8}$ s	$8,2 \times 10^{-8}$ s
Colloïde liquide à 200°C	600 mG	1,1 G	7×10^{-8} s	6×10^{-8} s

Cette mesure de T_1 est entachée d'une grosse incertitude due aux difficultés rencontrées dans la mesure de H_1 . En effet en opérant à température variable on utilise dans la cavité la double enveloppe de quartz qui perturbe fortement le champ H_1 , aussi avons nous mentionné sur la figure 32 la courbe de saturation obtenue à 20°C sans le système de quartz ; le champ H_1 diffère alors de plus de 40 %, les valeurs de T_1 ainsi obtenues ne sont donc que comparatives et ne permettent pas entre autres d'évaluer la contribution T_s de la relaxation de surface.

D'autre part les deux courbes de saturation de la largeur de raie ΔH à 20 et 200°C nous permettent de constater que le saut à la fusion ne dépend pas du champ hyperfréquence H_1 ; expérimentalement pour mieux l'observer on peut donc se placer en $H_{1 \text{ max}}$ où le signal est le plus intense cependant la largeur de raie mesurée n'est plus la largeur de raie réelle.

II. 3. Autres études effectuées au passage à la fusion.

Il est intéressant de noter que T_1 est pratiquement la seule grandeur accessible en R.P.E. qui présente une discontinuité au moment de la fusion. On constate que, aux précisions de mesures près, le "g shift", l'homogénéité de la raie, et la susceptibilité paramagnétique ne varient pas lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Notons enfin que Devine et Duprée ont pu, en étudiant la dissymétrie de la raie métallique, vérifier que le niveau de Fermi ne variait pas à la fusion.

C H A P I T R E IV

DETERMINATION DE LA TAILLE DES COLLOIDES

I. EFFET DYSON^[29 b]

Dans l'observation du paramagnétisme des métaux par résonance, la principale difficulté provient du fait que le champ hyperfréquence ne pénètre pas au-delà de l'épaisseur de peau δ ; aussi l'appareil ne "voit-il" que très peu de spins. Pour surmonter cette difficulté d'une part on a abaissé la fréquence de travail de 9 400 MHz à 300 MHz et augmenté la sensibilité de l'appareil, d'autre part on a mis l'échantillon sous forme de poudre de façon à ce qu'il présente plus de surface à la radiation hyperfréquence (notons que les problèmes posés par les colloïdes sont analogues à ceux posés par ces poudres).

Les premières expériences ont été effectuées par Feher et Kip^[29a] sur les métaux alcalins (Li, Na, K et Be) à l'état de poudre en suspension dans la paraffine. La forme de raie observée a bien été celle prévue par la théorie de Dyson^[29 b]. Pour exposer leurs résultats nous serons amenés à séparer le cas des particules de taille supérieure à δ de celui des particules de taille inférieure à δ .

I.1. Particules de taille supérieure à la profondeur de pénétration δ .

Dans ce cas il est nécessaire de tenir compte du fait que les électrons peuvent passer par diffusion de la zone centrale non touchée par le champ à la zone de pénétration du champ.

Lorsque le champ hyperfréquence pénètre dans le métal, il perd progressivement sa phase initiale ; comme le détecteur de phase est réglé pour détecter l'absorption, c'est-à-dire le signal en phase avec le champ hyperfréquence, il détectera un mélange d'absorption et de dispersion (signal en quadrature) pour les électrons situés dans la profondeur de pénétration, la raie sera donc dissymétrique (Fig. 33).

Cependant malgré cette forme particulière, on peut toujours déterminer la position de résonance H_0 et le temps de relaxation T_2 : les résultats de Feher et Kip permettent en effet d'évaluer en premier lieu le rapport $R = T_D/T_2$ en fonction de la dissymétrie A/B du spectre (le rapport A/B est défini sur la Fig. 33). T_D représente le temps de diffusion des électrons dans la profondeur de pénétration δ

$$T_D = \frac{3 \delta^2}{2 v \Lambda} \quad (1)$$

formule dans laquelle v est la vitesse des électrons au niveau de Fermi, Λ le libre parcours moyen des électrons, T_2 représente toujours le temps de relaxation spin-spin.

Ayant ce rapport R on peut alors en déduire δH écart en champ magnétique du maximum de la courbe à la position de résonance exacte H_0 et T_2 . Enfin il peut arriver à basse température, que l'on se trouve dans le cas de l'effet de peau anormal où $\delta < \Lambda$, on obtient encore des résultats analogues mais il faut remplacer δ par Λ ^[34].

De telles raies dissymétriques ont été observées avec des alcalins massifs ^[35] ou mis en poudres ^{[29a][24][31]} ou encore avec des couches minces de lithium ^[36]. Dans le cas de nos colloïdes de lithium il est à remarquer que la profondeur de pénétration est à 20°C pour une fréquence de 9 400 MHz de $\delta = 1,4 \mu$, tandis que les colloïdes formés ont des tailles vraisemblablement 100 fois plus faibles ; aussi n'est-il pas possible d'obtenir des raies dissymétriques, à température ambiante.

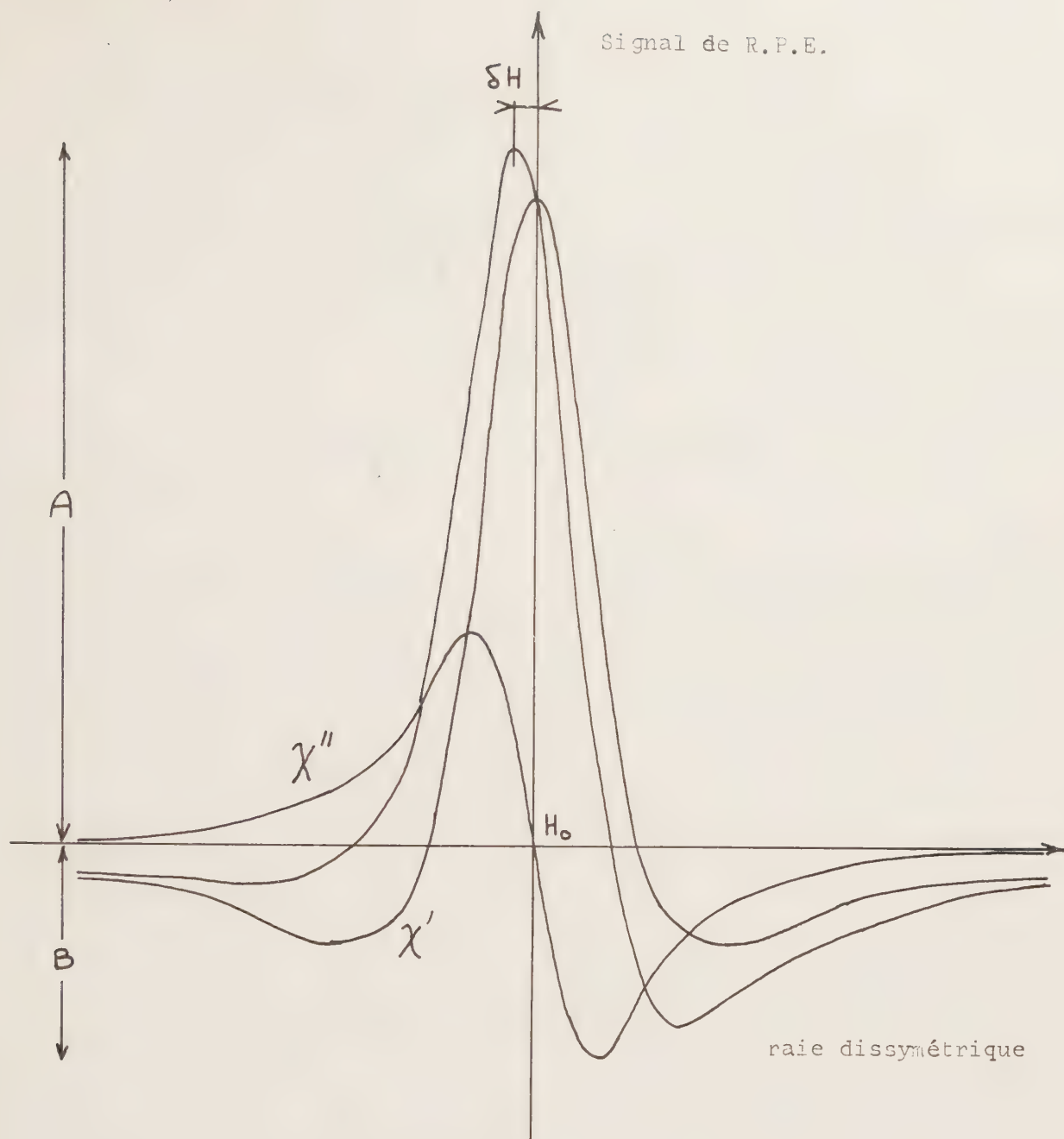


FIGURE 33 : Superposition du signal d'absorption χ'' (dérivée d'une Lorentzienne) et du signal de dispersion χ' donnant une raie dissymétrique.
Définition de δH et du rapport A/B .

I. 2. Particules de taille d inférieure à δ .

Le champ hyperfréquence pénètre alors dans tout l'échantillon et la raie de R.P.E. obtenue est alors symétrique et lorentzienne, sa largeur ΔH donne directement le temps de relaxation T_2 :

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H} \quad (2)$$

Ce cas se présente pour les poudres à grains très fins et les colloïdes.

Le phénomène supplémentaire de relaxation de surface permet d'évaluer la taille des colloïdes : on constate en effet que les électrons ont une probabilité ϵ non négligeable de retourner leur spin par choc sur la surface limitant la particule métallique.

Si l'on se reporte au chapitre précédent on voit que T_2 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\sqrt{3} \gamma \Delta H}{2} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_S} \quad (3)$$

Dyson a montré que T_S était proportionnel à la taille de la particule suivant la relation :

$$T_S = \frac{4 V}{\epsilon v S} \quad (4)$$

V et S sont le volume et la surface de la particule.

v est la vitesse de l'électron au niveau de Fermi, vitesse qui pour le lithium à 20°C est $v = 1,3 \times 10^6$ m/s.

ϵ est la probabilité de retournement de spin de l'électron par choc sur la surface.

Si l'on suppose de plus la particule sphérique de diamètre d , on obtient^[29 b] :

$$T_S = \frac{2 d}{3 \epsilon v} \quad (5)$$

Une légère correction a été ensuite apportée par Watt et Cousins^[37] en faisant apparaître un terme en Λ/d^2 dans $1/T_S$:

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_{S1}} + \frac{1}{T_{S2}} = \frac{3 \epsilon v}{2 d} + \frac{9 \epsilon v \Lambda}{4 d^2} \quad (6)$$

Λ libre parcours moyen de l'électron vaut 100 Å pour le lithium à 300°K.

La formule précédente peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{T_S} = \frac{3 \epsilon v}{2 d} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\Lambda}{d} \right] \quad (7)$$

Sous cette dernière forme on voit que l'on peut distinguer deux cas suivant que la taille est plus grande ou plus petite que le libre parcours moyen Λ .

1) $d < \Lambda$.

C'est le deuxième terme $\frac{1}{T_{S2}} = \frac{9 \epsilon v \Lambda}{4 d^2}$ qui est prépondérant

et qui contrôle la largeur de raie ; la taille des particules est alors reliée à la largeur de raie par :

$$\Delta H_{S2} = \frac{9 \epsilon v \Lambda}{2 \sqrt{3} \gamma} \frac{1}{d^2} \quad (8)$$

Ce qui montre que pour de petites particules la largeur de raie diminue très vite lorsque la taille augmente, ceci jusqu'à une taille

$$d \simeq \Lambda = 100 \text{ Å} \text{ pour le lithium à } 20^\circ\text{C.}$$

2) $\Lambda < d < \delta$

Le terme $\frac{1}{T_{S1}} = \frac{3 \epsilon v}{2 d}$ devient alors prépondérant, la largeur

de raie diminue moins vite lorsque la taille augmente :

$$\Delta H_{S1} = \frac{3 \epsilon v}{\sqrt{3} \gamma} \frac{1}{d} \quad (9)$$

3) $d > \delta$

Au-delà de δ on atteint l'effet Dyson proprement dit et la taille ne joue plus sur la largeur de raie

$$\Delta H_1 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma T_1} \quad (10)$$

En résumé on peut dire que dans tous les cas la largeur de raie est donnée par :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_{S1} + \Delta H_{S2} \quad (11)$$

II. APPLICATION AUX COLLOIDES.

Nous nous proposerons maintenant, à l'aide des relations précédentes, d'évaluer la taille des colloïdes formés. Cependant il faut remarquer que dans la relation de proportionnalité entre ΔH et $1/d$ intervient la probabilité ϵ de retournement de spin, facteur inconnu que l'on ne peut mesurer directement ; il sera donc nécessaire d'obtenir grâce à une autre technique la taille des colloïdes d'un échantillon, échantillon qui servira ensuite de référence.

Nous pouvons déjà préciser les limites grossières des tailles : La limite supérieure provient du procédé d'irradiation choisi qui ne colore qu'une épaisseur de l'ordre du micron, et le fait que tous les signaux observés soient symétriques exclut des tailles qui seraient supérieures à $\delta = 1,4 \mu$ pour le lithium.

La limite inférieure peut être fixée à $100 \text{ \AA}$ taille en dessous de laquelle on a affaire à un nombre plus ou moins limité d'atomes de lithium ne formant plus un véritable colloïde et taille pour laquelle la bande d'absorption optique du colloïde devient très faible^[38].

Quant aux largeurs de raies des signaux de R.P.E., elles s'échelonnent entre 100 G et 0,8 G. Seules les raies de l'ordre du Gauss ont été étudiées en fonction de la température et à la fusion du lithium et ont pu être attribuées aux colloïdes de lithium. Par contre

les raies de 100 G se resserrent jusqu'à 20 puis 10 Gauss lors de recuits et l'on peut toujours se demander s'il faut les attribuer à des colloïdes ou bien plutôt à un centre coloré du type agglomérat de centre F^[9] et [39]

II. 1. Détermination de la taille de l'échantillon qui servira de référence.

II. 1. 1. Utilisation d'une poudre..

Pour étalonner les largeurs de raies en fonction du diamètre des particules on peut partir d'une poudre dont la préparation permet de préciser la taille des grains ; cette méthode a été utilisée d'abord par Feher et Kip^[29a] puis par Petinov et ses collaborateurs sur le lithium^[30] et le sodium^[31]. Elle est très délicate à cause de l'activité chimique des corps utilisés et il est difficile d'obtenir une poudre dont la taille des grains présente une faible dispersion. De plus dans cette méthode il faut tenir compte du temps de relaxation par choc sur les impuretés T_1 ^[40].

Ainsi Feher et Kip ont obtenu une valeur de T_2 comprise entre 2×10^{-8} et 3×10^{-7} s suivant le nombre de distillations successives opérées sur du lithium à 99,9 % pur.

Gen et Petinov^[30] ont obtenu par la connaissance de la taille des grains de leur poudre, $\epsilon = 2 \times 10^{-5}$ pour du lithium à 99,95 % ; nous avons fait figurer leurs points expérimentaux ainsi que la droite d'étalonnage pour $\epsilon = 2 \times 10^{-5}$ sur la courbe de la figure 34.

II.1.2. Utilisation de la variation de δ en fonction de la température.

Une deuxième méthode consiste à se placer dans les conditions où la taille d est voisine de la profondeur de pénétration δ ; pour cela on diminue la température jusqu'à ce que δ en diminuant atteigne la taille d de la particule ; c'est le moment où la raie devient alors dissymétrique.

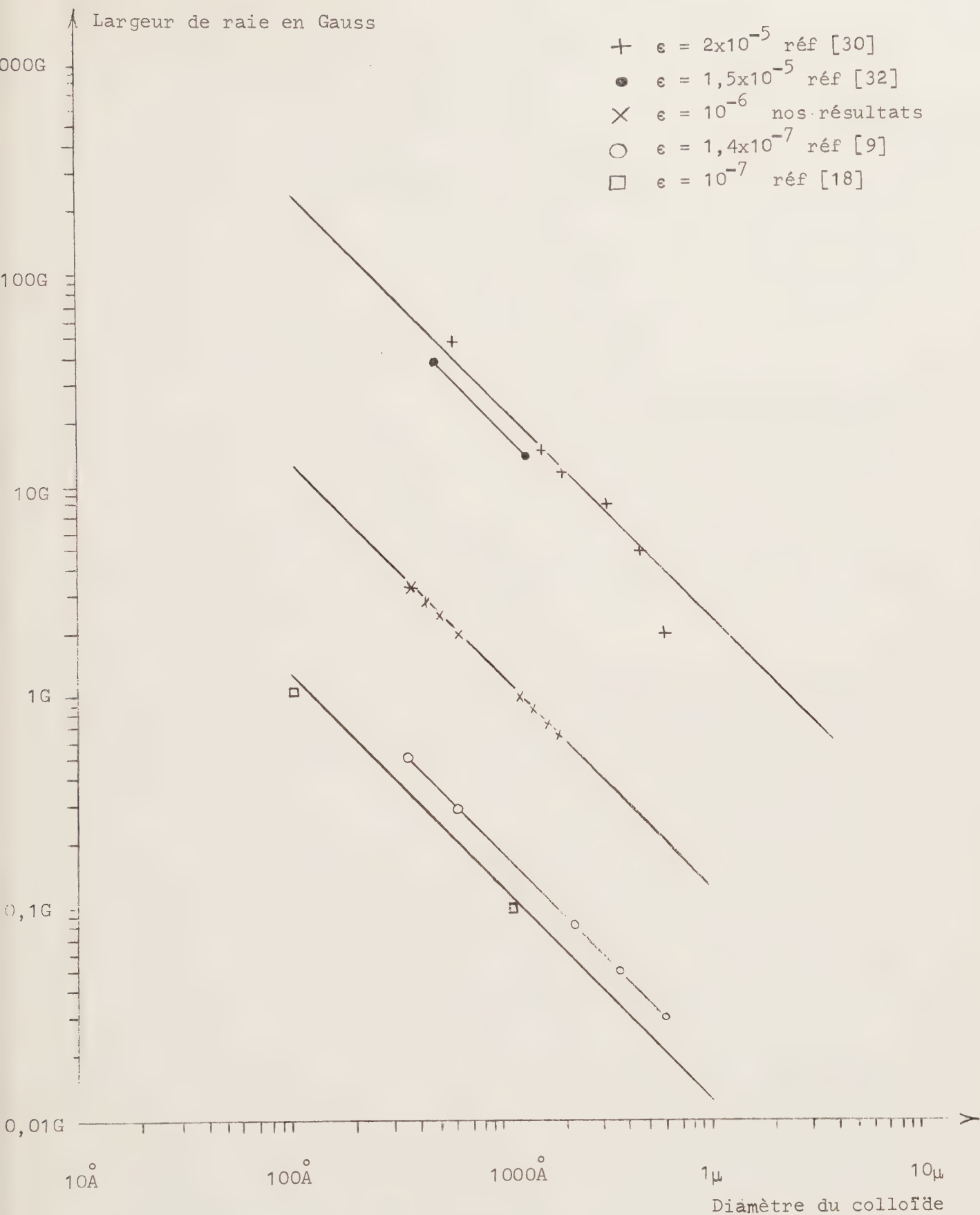


FIGURE 34 : Largeur de raie du signal R.P.E. du colloïde en fonction du diamètre du colloïde.

Kaplan et Bray^[9] ont utilisé cette méthode sur un échantillon de fluorure de lithium irradié aux neutrons (10^{20} n/cm²) puis recuit à 730°C : l'échantillon qui présente une raie symétrique à température ambiante (où $\delta = 1,4 \mu$) possède une raie dissymétrique à la température de l'azote liquide (78°K) car δ a baissé jusqu'à $0,6 \mu$. On en déduit l'ordre de grandeur de la taille : $d \approx 0,6 \mu$; cette valeur entraîne que $\epsilon = 1,4 \times 10^{-7}$, les points expérimentaux de ces auteurs sont aussi reportés sur la figure 34.

II.13. Utilisation du microscope électronique.

L'étalon en taille peut aussi être obtenu par observation directe des colloïdes ; l'équipe soviétique du professeur Shvarts (Riga)^[33] utilise le microscope électronique pour observer ces défauts. Le procédé présente de nombreuses difficultés techniques : il s'agit en effet de cliver l'échantillon sous vide pour déposer ensuite sur le plan de clivage une couche de carbone qui, une fois décollée est observée au microscope électronique.

Ces observations faites sur le fluorure de lithium irradié aux neutrons montrent qu'il existe une certaine dispersion en taille, on peut cependant en déduire une valeur pour ϵ ; Shvarts a obtenu ainsi $\epsilon = 10^{-4}$ ^[33].

Des essais ont été commencés à Lyon par M. Serughetti, sur nos échantillons, mais l'obligation de cliver perpendiculairement à la tache colorée n'a pas permis encore d'obtenir des résultats.

II. 1. 4. Mesure des tailles par diffusion aux petits angles des rayons X.

Un des chercheurs de notre équipe M. A. Perez a effectué dans le laboratoire de Mme M. Lambert à Orsay des expériences de mesures de taille de colloïdes par diffusion des rayons "X" aux petits angles^[41]. Cette technique n'a permis d'obtenir le rayon de giration que d'un petit nombre d'échantillons ; dans ces cas favorables le diamètre de la particule diffusante s'obtient en supposant cette dernière sphérique :

$$d = 2 \sqrt{\frac{5}{3}} R_G$$

C'est ainsi que les échantillons A et B du tableau IV ont des rayons de giration de 140 et 300 Å ce qui correspond à des tailles de défauts sphériques de $d = 360 \text{ Å}$ et $d = 775 \text{ Å}$ respectivement.

Cependant sur ces mêmes échantillons, avant tout recuit, en R.P.E. seule la raie large de 85 G due à des agglomérats de centre F est visible ; nous avons cherché à faire apparaître le signal des colloïdes en opérant des recuits. Après un recuit de 100°, seul l'échantillon A a donné un signal étroit de 3 Gauss, l'absence de signal sur l'échantillon B peut être attribuée à une trop faible concentration de colloïdes. Par comparaison avec d'autres échantillons, tel que l'échantillon D, qui eux donnaient une raie étroite avant tout recuit, nous avons extrapolé à 3,5 G la largeur de la raie qui serait observée avant tout recuit. Ceci nous a permis d'obtenir pour ϵ une valeur de 10^{-6} .

Sur la figure 34 nous avons donc tracé la courbe théorique reliant la taille à la largeur de raie du signal RPE pour $\epsilon = 10^{-6}$; nous y avons aussi représenté les courbes théoriques de Mme Taupin^[18] ($\epsilon = 10^{-7}$), Kaplan et Bray^[9] ($\epsilon = 1,4 \times 10^{-7}$), Shvarts^[32] ($\epsilon = 1,5 \times 10^{-5}$) et Gen et Petinov^[30] ($\epsilon = 2 \times 10^{-5}$). On remarquera que la plus forte valeur de ϵ a été obtenue par un étalonnage avec des poudres, tandis que les valeurs plus faibles sont obtenues sur des colloïdes.

II. 1. 5. Mesure des tailles par absorption optique.

Par des calculs théoriques de diffusion de la lumière, Radchenko^[38] a obtenu une relation entre la taille des colloïdes diffusants et la longueur d'onde de la bande d'absorption ; nous donnons dans le tableau III la correspondance ainsi calculée.

TABLEAU III. Etalonnage de la taille
par absorption optique d'après Radchenko^[38]

Taille de la particule en Å	50	100	200	300	400	500	600
λ_{max} en nm	462	463	484	510	554	600	650

Pour nos échantillons les spectres d'absorption optique sont assez complexes, car les différentes bandes se chevauchent fortement et la bande colloïdale se trouve malheureusement confondue avec la bande M. Par des recuits successifs, il est possible de faire disparaître la bande M et d'observer la bande colloïdale, nous illustrons cela sur l'exemple de l'échantillon B (Spectre Figure 35).

Comme les recuits inférieurs à 200°C font apparaître d'autres bandes qui proviennent de centres agglomérés, il n'est pas possible d'avoir la position exacte de la bande d'absorption colloïdale. Ces résultats théoriques n'ont donc pu être vérifiés sur nos échantillons.

II. 2. Résultats et discussion.

Sur toute la série d'échantillons que nous avons étudiés en R.P.E. et en Absorption Optique nous donnons en exemple quatre échantillons dont les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau IV.

II. 2. 1. Résultats concernant les tailles.

L'échantillon A est celui qui nous a permis l'étalonnage des tailles des colloïdes par la mesure du rayon de giration en diffusion aux rayons "X". Avec la valeur de $\epsilon = 10^{-6}$ ainsi obtenue, on constate que les diamètres des colloïdes se situent entre 360 Å et 1000 Å, tandis que les recuits à 200°C font augmenter les diamètres jusqu'à 2000 Å (la largeur de raie est alors 0,65 Gauss) (Figure 34).

Pour l'échantillon B, sur lequel une mesure du rayon de giration a également été possible, nous n'avons pu, même avec la sensibilité maximum de l'appareil de R.P.E., observer la raie de résonance des colloïdes même après les recuits.

Cette méthode de mesure des tailles par les rayons "X" présente de plus une limite propre à l'appareillage. En effet l'observation de gros colloïdes n'est pas possible car le phénomène de diffusion se produit trop près de la tache centrale qui correspond à l'impact du faisceau direct de rayons "X".

II. 2. 2. Effet des recuits successifs.

a) Effet des recuits sur la raie étroite attribué aux colloïdes.

Nous donnons l'effet du recuit sur la raie de R.P.E. du colloïde dans le cas de l'échantillon C : la figure 37 donne ainsi les différentes courbes de saturation après chacun des recuits.

On constate une diminution de la largeur de raie lorsque la température du recuit augmente, ceci correspond à une augmentation de la taille des colloïdes (Figure 38).

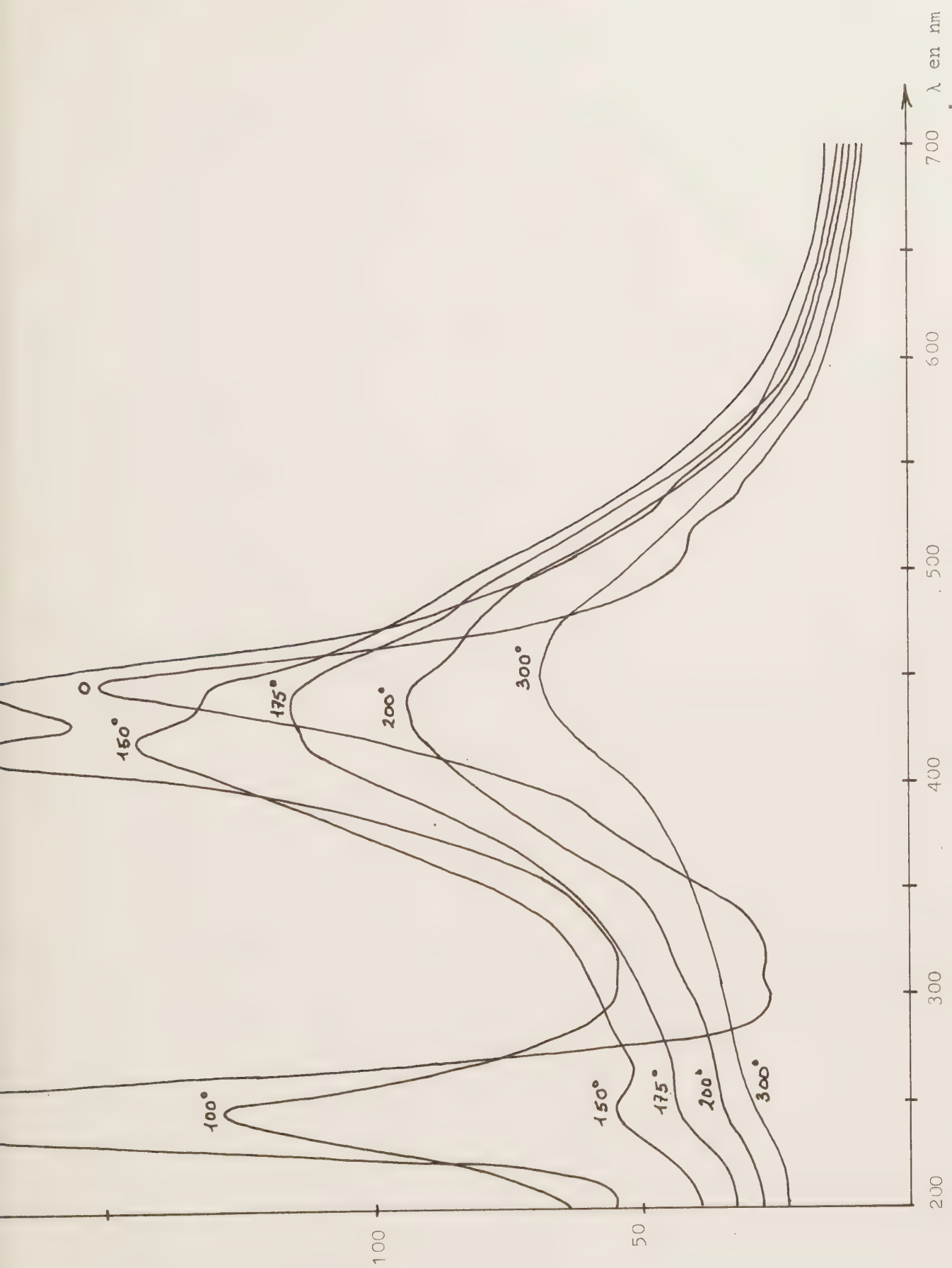


FIGURE 35 : Evolution du spectre d'absorption optique après des recuits successifs de une heure
Echantillon irradié à $2 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$

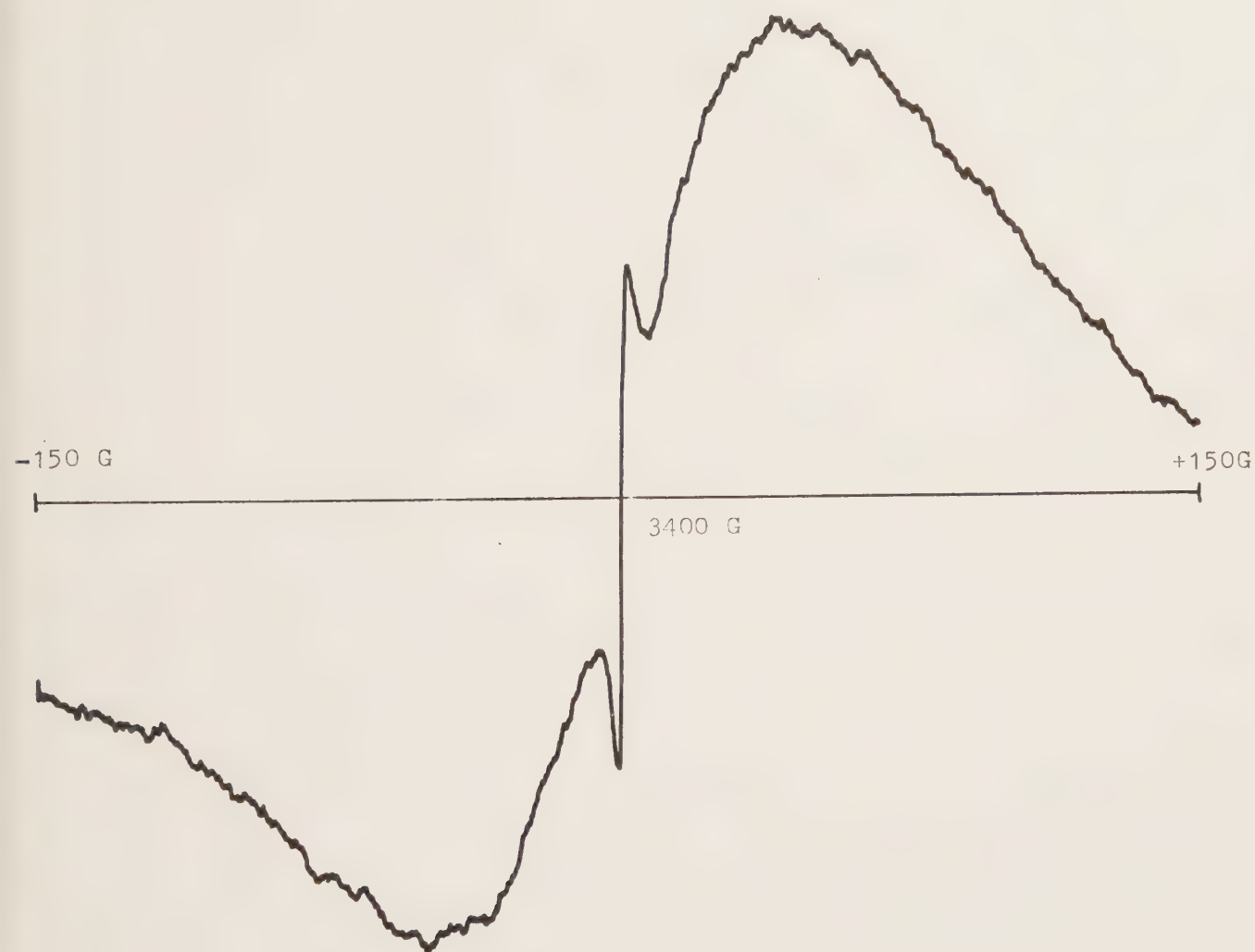


FIGURE 36 : Spectre de R.P.E. d'un échantillon irradié à $2 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$ non recuit. Il présente la raie large ($\Delta H = 100 \text{ G}$) attribuée à des agglomérats de centre F et la raie étroite ($\Delta H \leq 5 \text{ G}$) attribuée à des colloïdes de lithium.

Conditions expérimentales :

$H_0 = 3400 \text{ G}$, 300 G à pleine échelle
 $H_1 = 700 \text{ mG}$, $H_m = 1 \text{ G}$, Gain = 8000

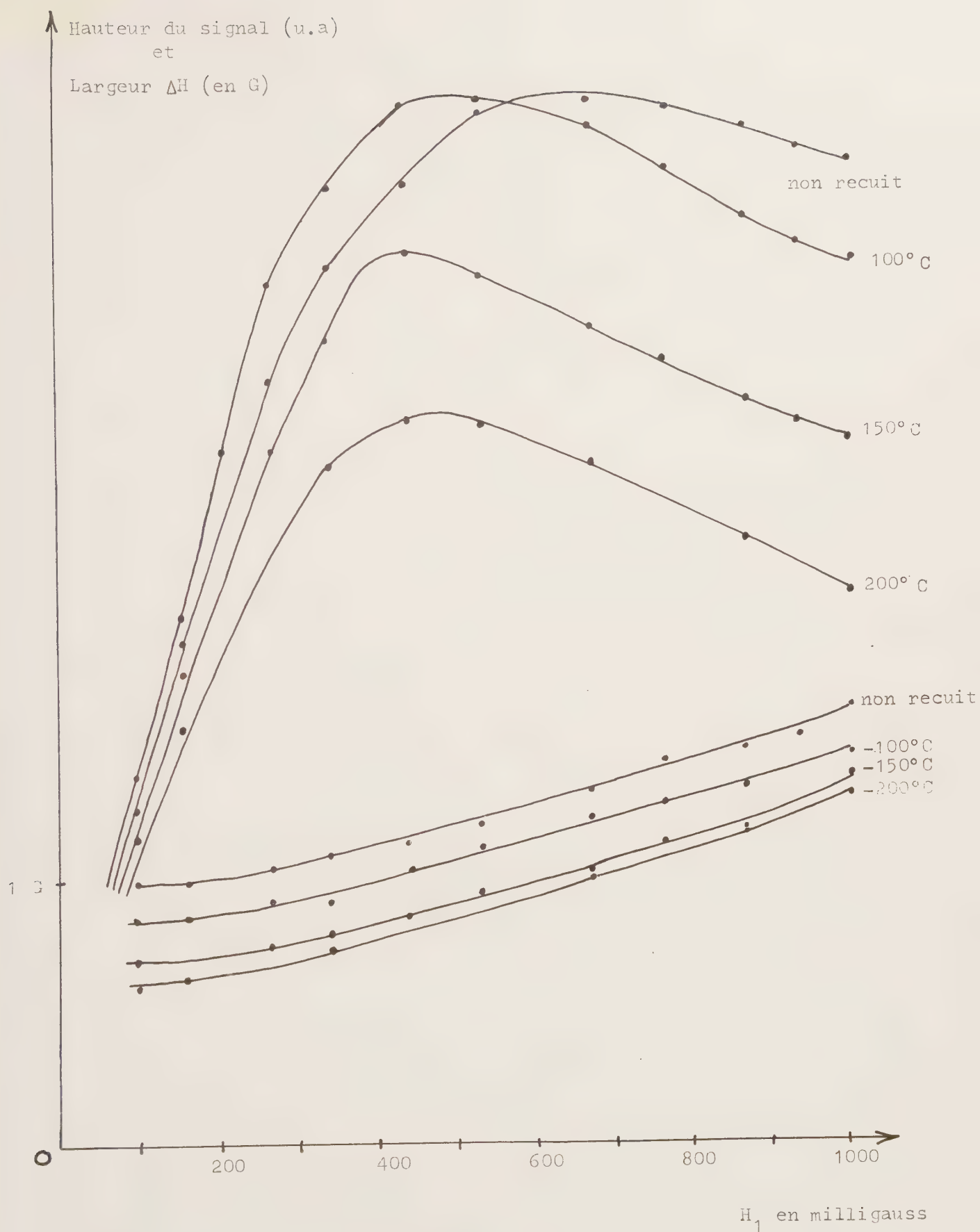


FIGURE 37 : Evolution des courbes de saturation du spectre R.P.E. des colloïdes après différents recuits successifs de une heure. Echantillon irradié à $2,5 \times 10^{16} \text{ Li/cm}^2$

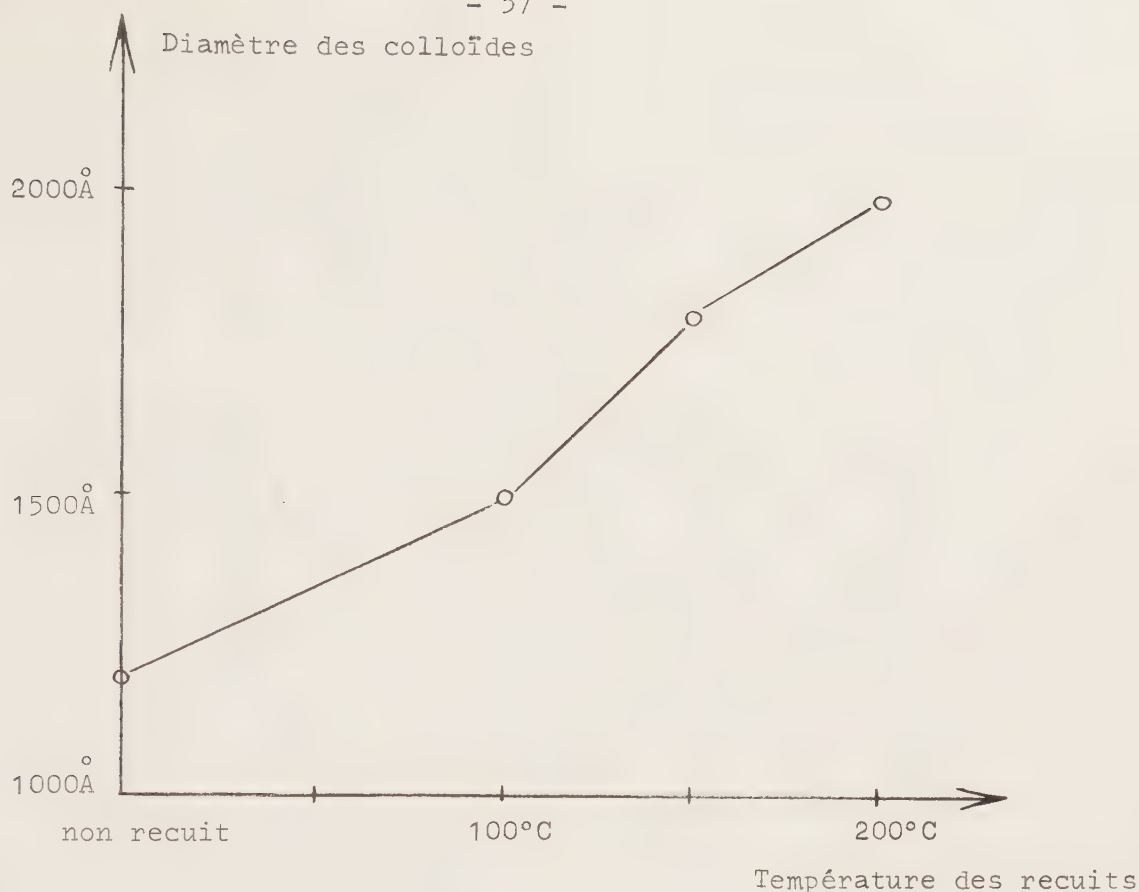


FIGURE 38. Evolution de la taille des colloïdes dans l'échantillon C.

Le recuit a donc l'effet prévu de regrouper les "gouttes" de lithium pour former des colloïdes plus gros. On constate aussi une légère augmentation de T_1 surtout pour les premiers recuits, ce qui prouve que les recuits n'affectent pas seulement la taille des colloïdes mais aussi la forme des colloïdes que nous avons, rappelons le, supposés sphériques.

Sur un échantillon de ce type, on ne peut malheureusement pas effectuer de mesure d'absorption optique car pratiquement, il n'est plus transparent et la coloration est très inhomogène. Le contrôle de l'effet des recuits par absorption optique a donc été effectuée sur un autre échantillon (échantillon B, figure 35). On constate alors un léger déplacement de la bande colloïdale vers les grandes longueurs d'onde ; qualitativement ceci correspond aux résultats de Radchenko^[38].

b) Recuit sur la raie de R.P.E. de 100 G.
=====

Les recuits ont été faits sur les échantillons A, B et D présentant cette raie large. Figure 39.

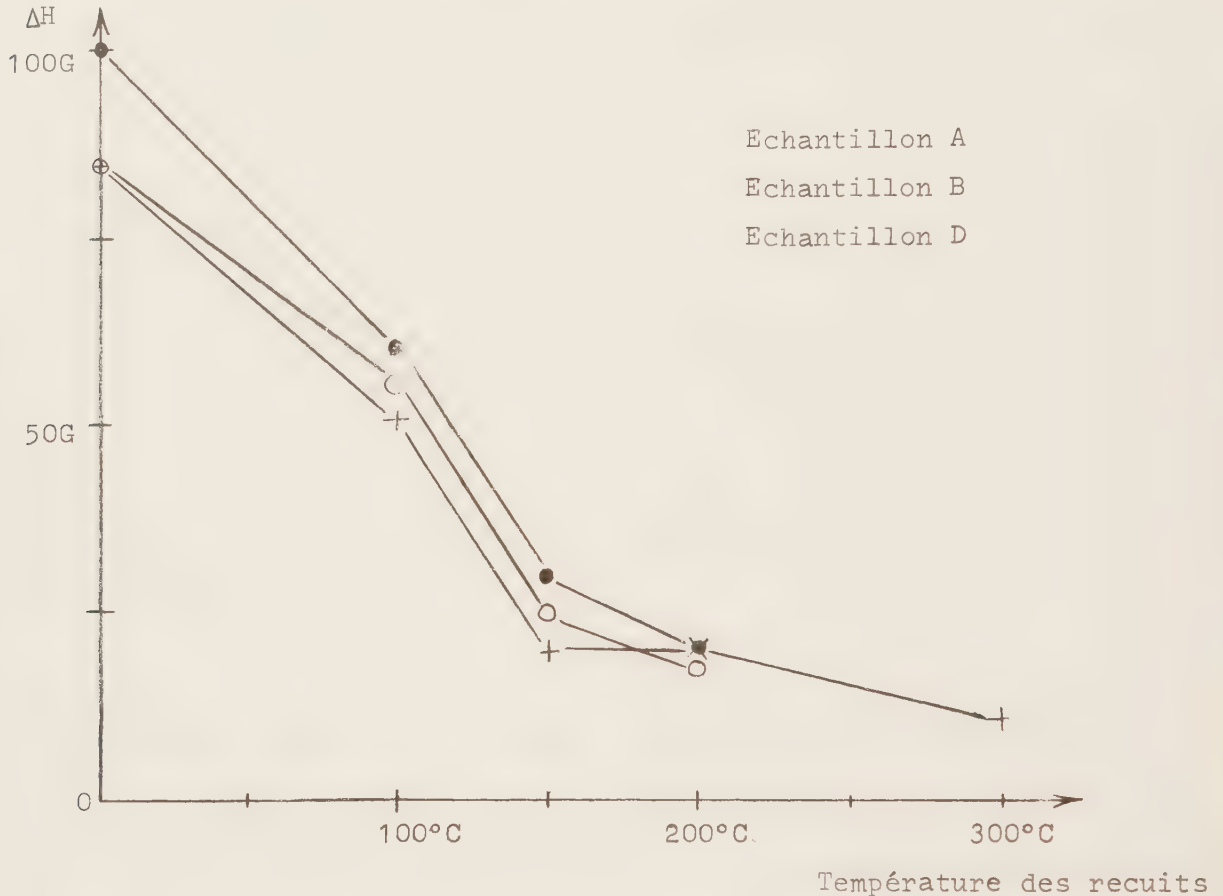


FIGURE 39 : Variation de la largeur de raie ΔH du signal attribué à des agglomérats de centre F, en fonction de la température des recuits.

Cette raie a une largeur qui diminue en fonction de la température, et en même temps son intensité décroît aussi, le signal disparaissant totalement à 300°C ou à une température supérieure suivant l'échantillon.

Kaplan et Bray^[9] ont observé une raie analogue mais qui diminuait en fonction de la dose d'irradiation de neutrons (Tableau V a) comme ce type d'irradiation chauffe fortement l'échantillon on peut considérer que l'augmentation de la dose a eu un effet analogue à un recuit.

Echantillons	A	B	C	D
Dose d'irradiation (ions/cm ²)	2 x 10 ¹⁶	2,5 x 10 ¹⁶	2,5 x 10 ¹⁶	2 x 10 ¹⁶
Diffusion aux petits angles	Etalon pour la figure 34		Diffusion inhomogène	Diffusion trop faible
Rayon de giration	R _G = 140 Å	R _G = 140 Å	R _G inaccessible	R _G inaccessible
Absorption optique	Coloration inhomogène	Spectre Fig. 35	non transparent	Spectre semblable à B
R. P. E.				
Raie large ΔH ₁	85 G	85 G	négligeable devant ΔH ₂	100 G
Raie étroite ΔH ₂		Pas de raie étroite	Saturation Fig. 37	Spectre Fig. 38
Avant recuit	non visible		1 G	3 G
1 h à 100°C	3 G		0,85 G	2,5 G
1 h à 150°C	2,5 G		0,7 G	2 G
1 h à 200°C	2 G		0,65 G	2 G

TABLEAU IV

Nous avons donc comparé les caractéristiques de notre raie de 100 G avec celles de la raie de ces auteurs ; cependant pour la mesure de T_1 nous n'avons pu obtenir qu'une limite supérieure en raison de la puissance limitée du klystron (Tableau V b).

TABLEAU V a. Résultats expérimentaux de Kaplan et Bray^[9] pour différentes doses d'irradiations aux neutrons.

Dose	10^{16}	10^{17}	10^{18}	5×10^{18}	5×10^{18}	10^{19}	n/cm^2
ΔH	80	55	50	19	4	1,4	Gauss
T_1	10^{-5}	$2,4 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	3×10^{-7}	$1,2 \times 10^{-7}$	$0,5 \times 10^{-7}$	s
T_2	8×10^{-10}	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-9}$	3×10^{-9}	$1,6 \times 10^{-8}$	$0,4 \times 10^{-7}$	s

TABLEAU V b. Résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon D, pour différents recuits.

Echantillon D Dose 2×10^{16} Li/cm^2	non recuit	100	150	200	300	400	°C
ΔH	100	60	30	20	11	plus de signal	Gauss
Limite supérieure pour T_1	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	9×10^{-7}	6×10^{-7}	3×10^{-7}		s
T_2	$6,6 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^{-8}$	6×10^{-8}		s

II. 2. 3. Problèmes des agglomérats de centre F.

Les raies dont la largeur se situe entre 100 et 20 G ont été attribuées soit à des agglomérats de centre F^[9] soit à des colloïdes de très petites tailles^[33]. Nos résultats semblent confirmer la première hypothèse due à Kaplan et Bray ; nous avons en effet constaté que :

- 1) Les raies larges (100 G) sont observables simultanément avec des raies étroites (3 G) lesquelles peuvent être attribuées avec certitude à des colloïdes (Spectre de l'échantillon D non recuit Figure 36). Il semble alors difficile d'imaginer que l'irradiation produise en même temps des colloïdes de deux tailles très différentes (une raie de 85 G correspondrait à des colloïdes de 30 Å).
- 2) Les raies dont la largeur est de 100 G évoluent au cours des recuits (Figure 39) et surtout disparaissent à des recuits supérieurs à 300°C ; cette disparition est propre à des centres colorés et non à des colloïdes qui, eux, sont stables jusqu'à des températures voisines de 600°C.
- 3) Les caractéristiques de ces raies obtenues sur nos échantillons concordent avec celles des raies observées par Kaplan et Bray.

II. 2. 4. Absorption optique.

L'évolution du spectre d'absorption optique a été suivie après chaque recuit des échantillons. Ces spectres diffèrent peu d'un échantillon à l'autre, nous donnons les spectres obtenus sur l'échantillon B. Figure 35.

On observe la disparition rapide des centres colorés F, M, R, N, en même temps que le déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la bande colloïdale qui est la seule observable au-delà des recuits de 300°C.

Enfin la présence d'une bande située à 4500 Å, et qui passe par un maximum d'intensité pour un recuit à 100°C, pourrait, comme la raie large de 85 Gauss observée en R.P.E. être attribuée à un centre complexe formé à partir de plusieurs centres F.

C O N C L U S I O N

Les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus au cours de cette étude concernent essentiellement l'efficacité des bombardements utilisés pour produire les défauts et la dimension des colloïdes métalliques ainsi formés.

Nous avons vérifié que l'irradiation par les ions lithium provoquait davantage de déplacements d'ions que n'en provoquaient les bombardements aux neutrons thermiques ; la preuve en est donnée par le fait qu'il suffit d'une irradiation de 10^{15} ions de lithium pour faire apparaître des colloïdes visibles en R.P.E., alors qu'il faut un bombardement de 10^{19} neutrons par cm^2 pour que se manifeste ce phénomène. De ce fait on peut obtenir des échantillons suffisamment transparents pour être étudiés simultanément en absorption optique.

Grâce à des mesures de diffusion des rayons "X" aux petits angles nous avons pu calculer le paramètre de probabilité de retournement de spin par choc sur la surface ϵ , qui permet d'établir la correspondance entre la taille des colloïdes et les paramètres de R.P.E. C'est ainsi que la valeur obtenue $\epsilon = 10^{-5}$ conduit à des diamètres de colloïdes échelonnés entre 360 Å et 1000 Å pour les échantillons non recuits, tandis qu'un recuit à 200°C peut faire grossir les colloïdes jusqu'à 2000 Å.

Les recuits successifs des échantillons nous ont permis de suivre le regroupement des colloïdes avec la température et de distinguer facilement le signal de R.P.E. des colloïdes de celui des agglomérats de centre F, ces deux types de défauts ont été aussi observés en absorption optique, sans qu'aient pu toutefois être totalement isolées les bandes d'absorption correspondantes.

On peut envisager d'améliorer la précision sur la mesure des tailles grâce à la microscopie électronique, mais il nous semble surtout que c'est du côté de la forme des cristallites que des recherches mériteraient d'être entreprises ; cette forme peut s'observer au microscope électronique mais aussi au moyen des rayons "X" soit par diffusion aux petits angles, soit par la méthode du cristal tournant, procédé qui donne en même temps la structure cristalline du colloïde.

Dans cette étude nous ne nous sommes préoccupés que du lithium déplacé mais il serait aussi intéressant de savoir ce qu'il est advenu du fluor. La technique à utiliser pour cela serait la R.M.N. des solides, que nous n'avons pas à notre disposition. Elle permettrait de voir si le fluor déplacé se rassemble à l'état gazeux dans les cavités formées^[48] ou s'il se place en position interstitielle.

Si ces informations touchant la taille des cristallites apparaissent comme importantes nous ne saurions terminer sans revenir sur un côté moins spectaculaire de ce travail qui pourrait donner lieu à des études théoriques d'un intérêt beaucoup plus fondamental. Nous voulons parler des mécanismes de relaxation. En effet pour cette étude nous avons la chance de disposer de grains métalliques de lithium remarquablement purs qui sont en outre isolés dans un cristal et de ce fait ne s'altèrent pas comme les poudres. Il s'agit là d'un matériau de choix pour des études de relaxation qui à basse température permettraient de préciser, en particulier, le mécanisme d'interaction entre spins électroniques et nucléaires de grand intérêt du point de vue théorique.

A P P E N D I C E A

CALCUL DU " g SHIFT"

I. PRINCIPE DU CALCUL.

Nous nous proposons ici de déterminer les déplacements du facteur g provoqués par le couplage spin-orbite ; nous verrons à ce sujet comment on détermine si le centre paramagnétique est à base d'électron ou de trou piégé. Notons cependant que ce résultat n'est pas toujours valable, comme le montre la théorie la plus générale du g shift^[42].

Le "g shift" est dû à une composante orbitale de valeur moyenne non nulle introduite par le couplage $\lambda \vec{L} \vec{S}$; il en résulte que pour calculer le "g shift" il sera nécessaire de perturber l'hamiltonien du système avec les termes $\lambda \vec{L} \vec{S}$ et $\beta \vec{H} \vec{L}$ qui contiennent tous les deux le moment orbital $\vec{L}$.

Ce traitement par perturbation se fera une fois résolu l'hamiltonien du système contenant le champ cristallin, soit :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V_0$$

car en général le champ cristallin est plus fort que le couplage spin-orbite (cas des métaux de transitions).

Ce calcul montre sur un exemple simple comment le couplage spin-orbite donne un "g shift", et justifie pourquoi cette contribution n'est que du second ordre.

II. CALCUL.

Considérons un état "p" trois fois dégénéré occupé par un électron et notons par $x_f(r)$, $y_f(r)$ et $z_f(r)$ les fonctions d'onde pour l'atome libre. Le champ cristallin que nous supposons plus grand que le couplage spin-orbite a pour effet de lever la dégénérescence orbitale, on a donc la situation de la figure 39.

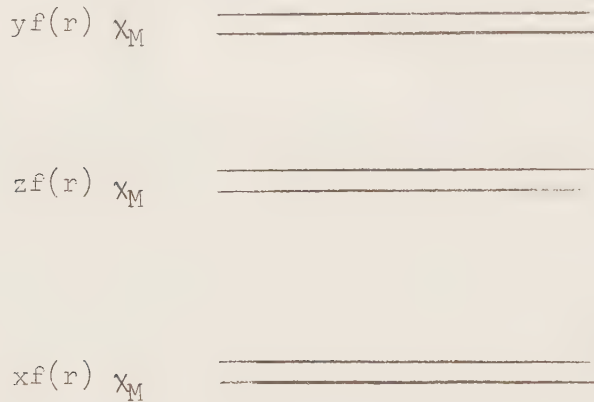


FIGURE 39. Niveaux d'énergie des trois états p, après application du champ cristallin.

Le spin total du système étant $1/2$, chacun des niveaux est deux fois dégénéré par le spin électronique, et l'on note χ_M la fonction de spin. Si l'on néglige le couplage spin-orbite, χ_M est fonction propre de S_z avec la valeur propre M , Oz étant la direction du champ magnétique appliqué.

Considérons maintenant la perturbation

$$\mathcal{H}_1 = \beta \vec{H} \vec{L} + \lambda \vec{L} \vec{S}$$

et calculons ses éléments de matrice.

Pour les éléments de matrice correspondant à deux états orbitaux identiques on a :

$$\langle \chi_f(r) \chi_M | \beta H_z L_z + \lambda L_z S_z | \chi_f(r) \chi_{M'} \rangle =$$

$$\langle \chi_f(r) | L_z | \chi_f(r) \rangle \langle \chi_M | \beta H_z + \lambda S_z | \chi_{M'} \rangle$$

à cause du blocage du moment orbital :

$$\langle L_z \rangle = 0$$

ces éléments de matrice sont nuls, les seuls éléments non nuls seront donc ceux compris entre deux états orbitaux différents ; ils ne peuvent donc provenir que des termes du second ordre de la perturbation. Pour les calculer nous utiliserons la méthode proposée par Slichter^[13] : elle consiste à prendre la fonction d'onde perturbée au premier ordre par l'effet Zeeman orbital, puis avec cette fonction d'onde ψ_{xM} on calcule l'énergie perturbée au premier ordre par le couplage spin-orbite, on obtient ainsi une perturbation au second ordre de l'énergie qui donne un hamiltonien effectif, d'où l'on déduit l'expression du tenseur g. On a en effet :

$$| \psi_{x,M} \rangle = | x, M \rangle + \sum_{\substack{M' \\ w=y,z}} \frac{\langle w, M' | \beta \vec{H} \vec{L} | x, M \rangle}{E_x - E_w} | w, M' \rangle \quad (1)$$

L'état $| x, M \rangle$ étant décrit par la fonction d'onde $\chi_f(r) \chi_M$
 $\vec{L}$ et $\vec{S}$ étant encore non couplés on peut écrire :

$$| \psi_{xM} \rangle = [| x \rangle + \sum_{w=y,z} \sum_{q=xyz} \frac{\langle w | L_q | x \rangle}{E_x - E_w} \beta H_q | w \rangle] | M \rangle \quad (2)$$

Sur cet état la perturbation apportée par $\lambda \vec{L} \vec{S}$ sur l'énergie sera :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{xM} | \lambda \vec{L} \vec{S} | \psi_{xM} \rangle &= \lambda \beta \sum_{w=y,z} \sum_{q'q=xyz} H_q \left[\frac{\langle x | L_{q'} | w \rangle \langle w | L_q | x \rangle}{E_x - E_w} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle x | L_q | w \rangle \langle w | L_{q'} | x \rangle}{E_x - E_w} \right] \langle M' | S_{q'} | M \rangle \quad (3) \end{aligned}$$

On s'aperçoit alors que ce terme est équivalent à un hamiltonien effectif $\mathcal{H}_{\text{eff}}$:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{qq'} \lambda \beta H_{q'} S_q \sum_w \left[\frac{\langle x | L_q | w \rangle \langle w | L_{q'} | x \rangle + \langle x | L_{q'} | w \rangle \langle w | L_q | x \rangle}{E_x - E_w} \right]$$

comme ce terme s'exprime en fonction du produit $\vec{H} \cdot \vec{S}$, c'est lui qui en s'ajoutant à $\mathcal{H}_0 = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S}$ donnera le "g shift" on le notera donc $\mathcal{H}_{\Delta g}$.
On constate de plus qu'il a une forme tensorielle :

$$\mathcal{H}_{\Delta g} = \beta \sum_{qq'} S_q a_{qq'} H_{q'}$$

avec

$$a_{qq'} = \lambda \sum_w \left[\frac{\langle x | L_q | w \rangle \langle w | L_{q'} | x \rangle + \langle x | L_{q'} | w \rangle \langle w | L_q | x \rangle}{E_x - E_w} \right] \quad (4)$$

Pour l'exemple choisi il est facile de calculer l'action des opérateurs L_x , L_y et L_z sur la fonction $\chi f(r)$

$$L_x [\chi f(r)] = 0$$

$$L_y [\chi f(r)] = \frac{1}{i} z f(r)$$

$$L_z [\chi f(r)] = -\frac{1}{i} y f(r)$$

On en déduit $\mathcal{H}_{\Delta g}$:

$$\mathcal{H}_{\Delta g} = 2 \beta \left[\frac{\lambda}{E_x - E_z} S_y H_y + \frac{\lambda}{E_x - E_y} S_z H_z \right] \quad (5)$$

Soit enfin :

$$\begin{aligned} \Delta g_{xx} &= 0 \\ \Delta g_{yy} &= \frac{-\lambda}{E_z - E_x} \\ \Delta g_{zz} &= \frac{-\lambda}{E_y - E_x} \end{aligned} \quad (6)$$

Remarquons que cette méthode ne fait apparaître dans l'énergie perturbée au second ordre que les termes qui provoquent le "g shift", en effet le calcul complet au second ordre de la perturbation

$$\beta \vec{H} \vec{L} + \lambda \vec{L} \vec{S}$$

donne en plus les termes

$$\sum_{w=yz} \frac{|\langle x | \beta \vec{H} \vec{L} | w \rangle|^2}{E_x - E_w} \quad \text{et} \quad \sum \frac{|\langle x | \lambda \vec{L} \vec{S} | w \rangle|^2}{E_x - E_w}$$

Mais comme on peut le constater facilement ces termes ne donnent pas de contribution au "g shift", puisqu'ils ne font que déplacer d'une même quantité d'énergie tous les états de spin.

C'est ainsi que pour les calculs de "g shift", un des points délicats sera justement de sélectionner dans l'hamiltonien de perturbation, les seuls termes qui donneront des éléments de matrice non nuls à $\mathcal{H}_{\Delta g}$; Slichter appelle les deux états correspondant à de tels éléments de matrice, des états liés par "une transition de g shift".

III. DISCUSSION.

Voyons maintenant d'où vient la règle disant qu'à un défaut paramagnétique à base d'électrons piégés correspond un "g shift" négatif et à un défaut à base de trou correspond un "g shift" positif.

Elle est basée sur la propriété du signe de la constante du couplage spin-orbite : on sait, en effet, que λ est positif pour une couche électronique presque vide tandis que λ est négatif pour une couche électronique presque pleine ; comme d'autre part un centre à base d'électron piégé (tel que le centre F) possède une couche électronique moins qu'à moitié pleine (le centre F ne possède qu'un électron sur une couche "s"), tandis qu'un centre à base de trou piégé (tels que le centre V_K de Kanzig^[43] possède une couche électronique plus qu'à moitié pleine (11 électrons périphériques autour de la molécule Cl_2^-). Enfin dans les expressions (5) de Δg

$E_z - E_x$ et $E_y - E_x$ sont positifs. Ces trois remarques permettent d'établir la règle citée ci-dessus.

Cette règle n'est plus valable dès que le nombre de niveaux mélangés par $\mathcal{H}_{\Delta g}$ devient important car dans ce cas le signe des différences d'énergie ΔE des expressions (5) n'est plus le même pour les différentes composantes du tenseur Δg . Slichter montre pour l'exemple du centre V_K que Δg_{xx} est négatif ("electron shift"), ce g shift est observé lorsque l'on a placé H_0 parallèle à l'axe Ox du cristal, tandis que Δg_{zz} est positif ("hole shift") pour une observation avec H_0 parallèle à Oz .

En conclusion le signe de Δg ne suffit pas à affirmer le type de centre observé mais l'étude complète des niveaux mis en jeu permet grâce au signe de confirmer l'hypothèse sur le type de centre observé.

IV. g SHIFT DES ELECTRONS DE CONDUCTION.

La théorie alors utilisée diffère essentiellement par le choix des fonctions d'onde qui doivent respecter la périodicité du cristal. Elle a été mise au point par Elliot^[44] pour des semi-conducteurs et par Yafet^[42]. Cette théorie est facilement vérifiable sur des métaux tels que le sodium et le potassium^{[26][27]} car le g shift est de $-9,7 \times 10^{-4}$ pour le sodium et $-4,7 \times 10^{-3}$ pour le potassium, tandis que pour le lithium le couplage $\lambda \vec{L} \vec{S}$ étant presque négligeable^[45] sa faible valeur $-6,1 \times 10^{-5}$ ^[46] le rend difficilement mesurable. Sur les colloïdes de lithium nous avons simplement vérifié que le g shift était inférieur à -10^{-4} .

A P P E N D I C E B

RELAXATION DANS LES METAUX

I. PARAMAGNETISME DE PAULI

Considérons un métal ayant N électrons de conduction par unité de volume et placé dans un champ magnétique statique H_0 , ces N électrons vont se séparer en deux sous-ensembles dont l'un sera formé des spins parallèles au champ N_+ et l'autre des spins antiparallèles au champ N_- ; le remplissage des niveaux se fera selon la statistique de Fermi-Dirac :

$$n_{\pm} = \frac{1}{8 \pi^3} \left[\exp \left(\frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \beta H - \epsilon_{\pm}}{k T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (1)$$

$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ représente l'énergie cinétique d'un électron au niveau k .

βH est l'énergie magnétique, on a le signe $+$ quand le spin est parallèle au champ.

ϵ_+ et ϵ_- sont les niveaux de Fermi. $\epsilon_+ \neq \epsilon_-$ en dehors de l'équilibre, tandis qu'à l'équilibre il y a un seul niveau de Fermi E_F tel que $2 E_F = \epsilon_+ + \epsilon_-$.

Sachant que le nombre de niveaux disponibles dans la bande d'énergie dE_F autour de E_F est :

$$n(E_F) dE_F = \frac{1}{8 \pi^3} 4 \pi k_F^2 dk = \frac{2m k_F}{2 \pi \hbar^2} dE_F$$

On en déduit les deux populations :

$$N_{\pm} = \frac{N}{2} + \frac{m k_F (\epsilon_{\pm} - \epsilon_F \mp \beta H)}{2 \pi^2 \hbar^2} \quad (2)$$

d'où la différence $D = N_- - N_+$

$$D = \frac{m k_F}{2 \pi^2 \hbar^2} (\epsilon_- - \epsilon_+ + 2 \beta H) \quad (3)$$

et cette différence a pour valeur d'équilibre D_0 :

$$D_0 = 2 \beta H \frac{m k_F}{2 \pi^2 \hbar^2} \quad (4)$$

d'où la susceptibilité de Pauli :

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{M_0}{H_0} = \frac{\beta D_0}{H_0} = 2 \beta^2 \frac{m k_F}{2 \pi^2 \hbar^2} \quad (5)$$

Cette relation (5) comparée avec la loi de Curie

$$\chi = N \frac{\beta^2 \hbar^2 S(S+1)}{3 k T}$$

permet de distinguer la résonance métallique de la résonance d'un défaut paramagnétique.

Pour le calcul du temps de relaxation nous nous servons de l'expression de $D - D_0$, écart des différences de population à l'équilibre.

II. METHODE DE CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION.

Nous avons vu dans le chapitre III les différents phénomènes de relaxation proposés par Overhauser^[28] pour déterminer T_1 , nous calculerons ici T_N contribution due à l'interaction des spins électroniques avec les spins nucléaires, c'est le phénomène prépondérant à basse température puisque tous les autres phénomènes ont des temps

de relaxation inversement proportionnels à la température ; il peut donc être mesuré indépendamment des autres.

D'une manière générale, pour évaluer le temps de relaxation il faut calculer l'évolution en fonction du temps d'une part avec l'écart à l'équilibre $D - D_0$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{D_0 - D}{T_1} \quad (6)$$

ce qui définit T_1 ,

d'autre part en fonction du nombre de spins qui se retournent par seconde dans chacun des deux états :

$$W_{+-} \quad \text{et} \quad W_{-+}$$

$$\frac{dD}{dt} = 2 (W_{+-} - W_{-+}) \quad (7)$$

Ces deux nombres de spins sont reliés, par les probabilités de transition dépendant du temps à l'hamiltonien de l'interaction mise en jeu.

III. PROBABILITE DE TRANSITION PAR INTERACTION DE CONTACT AVEC LE SPIN NUCLEAIRE.

L'hamiltonien d'interaction de contact a la forme suivante :

$$\mathcal{H}_I = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \delta(\vec{r}) \quad (8)$$

γ_e et γ_N étant les rapports gyromagnétiques de l'électron et du noyau

r la distance électron noyau et $\delta(\vec{r})$ la fonction de Dirac.

La probabilité de retournement de spin par cette interaction est obtenue par la théorie des perturbations dépendant du temps :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \alpha | \mathcal{H}_I | \beta \rangle \right|^2 \rho_F$$

avec ρ_F la densité d'état final :

$$\rho_F = \frac{m k'}{2 \pi^2 \hbar^2}$$

Calculons la probabilité de transition $W_{kk'}$, entre l'état initial caractérisé par un électron dans l'état $|1/2, M\rangle$ de vecteur d'onde k et par un noyau dans l'état $|I, m\rangle$, et l'état final caractérisé par l'état $|1/2, M \pm 1\rangle$ et le vecteur k' pour l'électron et l'état $|I, m \mp 1\rangle$ pour le noyau.

Pour cela on exprime le produit $\vec{S} \cdot \vec{I}$ en fonction des opérateurs $S_{\pm}$ et $I_{\pm}$:

$$\vec{S} \cdot \vec{I} = 2 (S_+ I_- + S_- I_+) + S_z I_z$$

ce qui donne :

$$W_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{16\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \right)^2 |\psi_{(0)}|^4 \sum_{M=-S}^{+S} [S(S+1) - M(M+1)]$$

$$\sum_{m=-I}^{+I} [I(I+1) - m(m+1)] \frac{m k'}{2\pi^2 \hbar^2} \quad (9)$$

On remarque que la première sommation vaut toujours 1 car $S = 1/2$ tandis que la seconde peut se mettre sous la forme :

$$G = \sum_{m=-I}^{+I} [I(I+1) - m(m+1)] = \frac{2}{3} I (I+1)(2I+1) \quad (10)$$

De même que l'on a défini $D = N_- - N_+$ on définit $\Delta = M_+ - M_-$

différence des populations des spins nucléaires et on a alors

$$M_{\pm} = \frac{1}{2} (N_{\pm} \pm \Delta)$$

Pour obtenir le nombre de spins électroniques qui passent de l'état parallèle au champ (noté "+") à l'état antiparallèle (noté "-"), il faut multiplier la probabilité $W_{kk'}$ par :

- le nombre de spin nucléaire de l'état initial : M_-
- la probabilité d'occupation des niveaux électroniques "+" du départ
- la probabilité de trouver un niveau électronique "-" vide dans l'état final et enfin intégrer sur tous les vecteurs k possibles.

$$W_{+-} = \frac{1}{8 \pi^3} \int W_{kk'} M_- \left[\exp \left(\frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_+ + \beta H}{k T} \right) + 1 \right]^{-1} \{ 1 - \left[\exp \left(\frac{\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \epsilon_- - \beta H}{k T} \right) + 1 \right]^{-1} \} 4\pi k^2 dk \quad (11)$$

On exprime k' de l'état final en fonction de k de l'état initial en écrivant la conservation de l'énergie :

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \beta H - \frac{\beta_N}{2I} H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \beta H + \frac{\beta_N}{2I} H \quad (12)$$

ce qui donne :

$$W_{+-} = \frac{64 m (\gamma_e \gamma_N \hbar^2)^2}{9 \pi \hbar^3} |\Psi(0)|^4 G(N - \Delta) \int \left[\exp \left(\frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_+ + \beta H}{k T} \right) + 1 \right]^{-1} \{ 1 - \left[\exp \left(\frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_- + \beta H + \frac{\beta_N H}{2I}}{k T} \right) + 1 \right]^{-1} \} k^3 dk \quad (13)$$

Pour calculer l'intégrale il est nécessaire de prendre le premier terme du développement en série des fonctions de Fermi Dirac, ce qui fait apparaître les termes

$$\frac{m k_F}{2 \pi^2 \hbar^2} (\epsilon_+ - \epsilon_-) = D_0 - D$$

$$\frac{N \gamma_N \hbar H}{I (2I+1)(kT)} = \Delta_0$$

En calculant de la même façon le nombre de transitions électroniques, on obtient à partir de (7) et (13) :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{64m(\gamma_e \gamma_N \hbar^2)^2}{9 \pi \hbar^3} |\Psi_{(0)}|^4 G \left[\frac{2\pi^2 k_F N}{I^2 (2I+1)} (D_0 - D) + \frac{mk_F^2 (kT)}{\hbar^2 I^2} (\Delta_0 - \Delta) \right] \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} = & \frac{256 \pi m k_F N (\gamma_e \gamma_N \hbar^2)^2 |\Psi_{(0)}|^4 (I+1)}{27 \hbar^3 I} (D_0 - D) \\ & + \frac{64m^2 k_F^2 (\gamma_e \gamma_N \hbar^2)^2 |\Psi_{(0)}|^4 kT}{9 \pi \hbar^5 I^2} G (\Delta_0 - \Delta) \end{aligned} \quad (15)$$

Il ne reste plus qu'à comparer cette expression avec celle définissant les temps de relaxation électronique et nucléaire :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{D_0 - D}{T_1} + G \frac{\Delta_0 - \Delta}{T_N} \quad (16)$$

de (15) et (16) on déduit alors T_1 et T_N

$$T_1 = \frac{27 \hbar^3 I}{256 \pi m k_F N (\gamma_e \gamma_N \hbar^2)^2 (I+1) |\Psi_{(0)}|^4} \quad (17)$$

$$T_N = \frac{9 \pi \hbar^5 I^2}{64 m^2 k_F^2 (\gamma_e \gamma_N \hbar^2) (kT) |\Psi_{(0)}|^4} \quad (18)$$

On constate que seul le temps de relaxation nucléaire T_N dépend de la température, le temps de relaxation électronique T_1 calculé par ce processus sera donc bien le phénomène prépondérant à basse température.

L'application de la formule théorique (17) entraîne une grave imprécision à cause du carré de la probabilité de présence de l'électron de conduction au niveau du noyau. En effet, pour le lithium par exemple $|\Psi_{(0)}|^2$ ne peut être connu que pour l'atome libre c'est donc avec cette valeur $|\Psi_{(0)}|^2 = 34$ que Overhauser^[28] a obtenu

$$T_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ s}$$

Ryter^[46] et Petinov et ses coll^[31], au moyen de la mesure du déplacement de la raie de R.P.E. par effet Overhauser^[48], ont évalué

$$x = \frac{|\Psi_M(0)|^2}{|\Psi_A(0)|^2}$$

rapport de la probabilité de présence de l'électron au niveau du noyau dans le métal à la même probabilité pour l'atome libre.

ainsi $x = 0,442$ pour le lithium à $1,5^\circ\text{K}$ ^[46]

$x = 0,8$ pour le sodium à $4,2^\circ\text{K}$ ^[31]

Enfin une autre méthode pour obtenir T_1 est de mesurer par R.M.N. des solides le temps de relaxation T_N d'où l'on déduit T_1 par le rapport :

$$\frac{T_N}{T_1} = \frac{4 \pi^2 \hbar^2 N I(I+1)}{9m k_F(kT)} = \frac{8I(I+1)E_F}{9 kT}$$

avec $k_F^3 = 3 \pi^2 N$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2 m}$$

par cette méthode on s'affranchit ainsi de la détermination de $|\Psi_{(0)}|^2$.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] T. KAMIKAWA et K. OZAWA J. Phys. Soc. of Japan 27, 1212, (1969)
- [2] K.L. VAN DER LUGT, J. COMAS et E.A. WOLICKLI J. Phys. Chem. of Solids 30, 2486, (1969)
- [3] C.P. POOLE : "Electron Spin Resonance" Intersciences Publishers (1967)
- [4] D.J.E. INGRAM "Spectroscopies at Radio and Microwaves Fréquences" Butterworth (London) (1957)
- [5] H.M. ASSENHEIM "Introduction to Electron Spin Resonance" Hilger & Watts LTD (N.Y) (1966)
- [6] J.W. ORTON "Electron Paramagnetic Resonance" Iliffe (London)(1968)
- [7] M. BERSHON et J.L. BAIRD "Introduction to E.S.R."
- [8] N.W. LORD Phys. Rev. 105, 756, (1957)
- [9] R. KAPLAN et P.J. BRAY Phys. Rev. 129, 1919, (1963)
- [10] E. DUVAL, J. SERUGHETTI et R. LOUAT Sol. State Com. 8, 1155, (1970)
- [11] J.M. SPAETH J. de Phys. 28, C4, 146 (1967)
- [12] M.T. CAUSA, D. RAOUX et C. TAUPIN J. Phys. Chem. of Solids 31, 1011, (1970)
- [13] C.P. SLICHTER "Principles of magnetic Resonance" Harper & Row (1963).
- [14] A. CARRINGTON et A.D. McLACHLAN "Introduction to magnetic resonance" Harper & Row (1967)
- [15] F.BLOCH Phys. Rev. 70, 460, (1946)
- [16] A. ABRAGAM "Les principes du paramagnétisme nucléaire" P.U.F. Paris (1961)
- [17] G.E. PAKE "Paramagnetic Resonance" W.A. Benjamin Inc (N.Y)(1966)
- [18]a C. TAUPIN Thèse Orsay 1968 CNRS n° A02195
 b C. TAUPIN J. Phys. Chem. of Solids 28, 41, (1967)
- [19] A.M. ALQUIE, C. TAUPIN, A.P. LEGRAND C.R. Ac. Sc. Paris 272 B, 973, (1971).
- [20] VARIAN Publication n° 84 114 402 et 87 114 300
- [21]a A.F. KIP, C. KITTEL, R.A. LEVY et A.M. PORTIS Phys. Rev. 91, 1066, (1953)
 b A.M. PORTIS Phys. Rev. 91, 1071, (1953)

- [22] R.T. SCHUMACHER, J.R. CARVER et C.P. SLICHTER Phys. Rev. 95, 1089, (1954)
- [23] R.T. SCHUMACHER et C.P. SLICHTER Phys. Rev. 101, 58, (1956)
- [24] R.T. SCHUMACHER et W.E. VEHSE J. Phys. Chem. of Solids 24, 297, (1963)
- [25] H.J.M. SLANGEN J. of Phys. E. Sci. Instr. 3, 775, (1970)
- [26] R.A.B. DEVINE et R. DUPREE Phil. Mag. 21 n°172, 787, (1970)
- [27] R.A.B. DEVINE et R. DUPREE Phil. Mag. 22 n°178, 657, (1970)
Phil. Mag. 22 n°179, 1069, (1970)
- [28] A.W. OVERHAUSER Phys. Rev. 89, 689, (1953)
- [29] a G. FEHER, A.F. KIP, I Experimental Phys. Rev. 98, 337, (1955)
b F. DYSON II Theory Phys. Rev. 98, 349, (1955)
- [30] M. Ya. GEN et V.I. PETINOV Sov. Phys. J.E.T.P. 21, 19, (1965)
- [31] V.I. PETINOV et A. Yu ARDASHEV Sov. Phys. Solid State 11, 1, (1969)
- [32] K.K. SHVARTS, A. Ya VITOL, D.O. KALNINSH, D. Yu LUSIS et A.V. PODINSH Bull. Acc. Sc. URSS 31, 2071, (1967)
- [33] A. Ya VITOL, K.K. SHVARTS et Yu A. EKMANIS Sov. Phys. Solid State 12, 378, (1970)
- [34] M. LAMPE et P.M. PLATZMAN Phys. Rev. 150, 340, (1966)
- [35] F. VESCIAL, N.S. VAN DER VEN et R.T. SCHUMACHER Phys. Rev. A134 1286, (1964)
- [36] J.H. PIFER et R. MAGNO Phys. Rev. B 3, 663, (1971)
- [37] A.J. WATTS et J.E. COUSINS Phys. Stat. Sol. 30, 105, (1968)
- [38] I.S. RADCHENKO Sov. Phys. Solid State 11, 1476, (1970)
- [39] M. MISAKIAN et Y.W. KIM Phys. Rev. 137, A1126, (1965)
- [40] W. KOLBE Phys. Rev. B 3, 320, (1971)
- [41] M. LAMBERT Thèse Paris 1958 Rapport CEA n° 1080
- [42] Y. YAFET Sol. State Phys. 14, 1, (1963)
- [43] T.G. CASTNER et W. KANZIG J. Phys. Chem. of Solids 3, 178, (1957)
- [44] R.J. ELLIOTT Phys. Rev. 96, 266, (1954)
- [45] A. KAWABATA J. Phys. Soc. of Japan 29, 902, (1970)
- [46] N.S. VAN DER VEN Phys. Rev. 168, 787, (1968)
- [47] C. RYTER Phys. Rev. Lett. 5, 10, (1960)
- [48] A.W. OVERHAUSER Phys. Rev. 92, 411, (1953)
- [49] C.D. KNUTSON, H.O. HOOPER et P.J. BRAY J. Phys. Chem. of Solids 27, 147, (1966)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION : ETUDE PAR R.P.E. D'HALOGENURES ALCALINS SOUMIS A UN BOMBARDEMENT IONIQUE.	1
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	2
II. IRRADIATION DES ECHANTILLONS	2
III. COLORATION DU FLUORURE DE LITHIUM IRRADIE	3
 CHAPITRE I : PRINCIPES DE LA R.P.E.	 5
I. INTRODUCTION	5
I.1. Spectroscopie hertzienne	5
I.2. Principe des résonances magnétiques	5
II. ASPECT QUANTIQUE DE LA RESONANCE	7
II.1. Condition de résonance pour un spin $1/2$ isolé	7
II.2. Système à spin supérieur à $1/2$	8
II.2.1. Ion libre	8
II.2.2. Effet du couplage spin-orbite	8
II.3. Structure fine	11
II.3.1. Effet du champ cristallin	11
II.3.2. Exemple du chrome Cr^{3+}	12
II.4. Structure hyperfine	13
II.4.1. Hamiltonien d'interaction hyperfine	13
II.4.2. Structure hyperfine du centre F	14
II.4.3. Structure hyperfine du centre U_2	17
II.4.4. Spectre du tritium en position interstitielle	19
 CHAPITRE II : RELAXATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	 21
I. EQUATION D'EQUILIBRE DES POPULATIONS	21
I.1. Saturation	21
I.2. Relaxation spin-réseau	22
II. LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE BLOCH ET LEURS APPLICATIONS	23
II.1. Détermination des équations	23
II.2. Résolution des équations de Bloch	24
II.2.1. Susceptibilité	24
II.2.2. Puissance absorbée par l'échantillon	26

III. METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	27
III.1. Le spectromètre R.P.E.	27
III.2. Principe de fonctionnement	28
III.2.1. Relation entre la puissance absorbée dans la cavité et le signal fourni par le cristal détecteur	29
III.2.2. Relation entre le signal fourni par le cristal détec- teur et le signal enregistré	29
III.2.3. Déphasage entre la modulation et le signal de R.P.E.	30
III.3. Détermination des paramètres de résonance	30
III.3.1. Le facteur "g"	30
III.3.2. Détermination de T_2	32
III.3.3. Détermination de T_1 par saturation	34
III.3.4. Formes de raies	35
III.3.5. Mesure de χ et du nombre de spins	39
 CHAPITRE III : MISE EN EVIDENCE DU LITHIUM PAR LA FUSION	41
I. ETUDE DU TEMPS DE RELAXATION A LA FUSION	41
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX	43
II.1. Mesure de T_1 à partir de la largeur de raie	43
II.2. Mesure directe de T_1 par saturation	45
II.3. Autres mesures effectuées au passage à la fusion	46
 CHAPITRE IV : DETERMINATION DE LA TAILLE DES COLLOIDES	47
I. EFFET DYSON	47
I.1. Particules de taille supérieure à la profondeur de péné- tration δ	47
I.2. Particules de taille d inférieure à δ	49
II. APPLICATIONS AUX COLLOIDES	51
II.1. Détermination de la taille de l'échantillon qui servira de référence	52
II.1.1. Utilisation d'une poudre	52
II.1.2. Utilisation de la variation de δ en fonction de la température	52
II.1.3. Utilisation du microscope électronique	53
II.1.4. Mesure des tailles par diffusion aux petits angles des rayons "X"	53
II.1.5. Mesure des tailles par absorption optique	54

II.2. Résultats et discussion	56
II.2.1. Résultats concernant les tailles	56
II.2.2. Effet des recuits successifs	56
II.2.3. Problèmes des agglomérats de centre F	60
II.2.4. Absorption optique	60
CONCLUSION	61
APPENDICE A : CALCUL DU g SHIFT	63
I. PRINCIPE DU CALCUL	63
II. CALCUL	64
III. DISCUSSION	67
IV. g SHIFT DES ELECTRONS DE CONDUCTION	68
APPENDICE B : RELAXATION DES METAUX	69
I. PARAMAGNETISME DE PAULI	69
II. METHODE DE CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION	70
III. PROBABILITE DE TRANSITION PAR INTERACTION DE CONTACT AVEC LE NOYAU	71
BIBLIOGRAPHIE	
TABLE DES MATIERES	

Vu :

Les membres du Jury,

MM. M. DUFAY

R. UZAN

J. DELMAU

C. DUPUY

Mme C. TAUPIN

Vu et approuvé :

Le Président de l'Université Claude Bernard

J. BOIDIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 16 Juillet 1971

Le Recteur

P. LOUIS

